

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук, доц.

  
(подпись) А.В. Долганов

27.08.2020 г.


ДИПЛОМНАЯ РАБОТА  
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Автор дипломной работы  (подпись) 14.05.2020 (дата) Ю.В. Алеева


Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-04-20

Специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Руководитель работы

канд. хим. наук, доц. (подпись)  (дата) 14.05.2020 А.В. Долганов

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц. (подпись)  (дата) 26.08.2020 А.А. Шабарин

Рецензент

канд. хим. наук, доц. (подпись)  (дата) 27.08.2020 С.Г. Кострюков

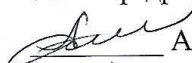
Саранск  
2020

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой канд. хим. наук, доц.

  
А.В. Долганов  
(подпись)

13.02.2020 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ  
(в форме дипломной работы)**

Студент Ю. В.Алеева

1 Тема «Создание полимерных композиций на основе целлюлозы и диоксида кремния, обладающих суперадсорбционными свойствами»

Утверждена приказом № 1013-с от 14.02.2020 г.

2 Срок предоставления работы к защите: 15.09.2020 г.

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных.

4 Содержание дипломной работы

4.1 Введение


4.2 Аналитический обзор

4.3 Экспериментальная часть

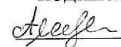
4.4 Результаты и их обсуждение

4.5 Выводы

5 Приложения: отсутствуют

Руководитель работы: канд. пед. наук, доц.  А.В. Долганов  
подпись, дата 13.02.2020 г.

Задание приняла к исполнению

 Ю.В. Алеева  
подпись, дата 13.02.2020 г.

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 65 страниц текста, 6 таблиц, 11 рисунков, 91 источник литературы.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, АЭРОГЕЛЬ, ЦЕЛЛЮЛОЗА, ДИОКСИД КРЕМНИЯ, СУПЕРАДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА.

Объекты исследования: ГПМЦ, диоксид кремния, вода.

Цель работы: разработка на основе ГПМЦ и диоксида кремния биоразлагаемых полимерно-композиционных материалов – аэрогелей, обладающих суперадсорбционными свойствами

Методы работы: физико-химические методы.

Полученные результаты: с использованием физико-химических методов проанализированы фазовые состояния, морфология, элементный анализ синтезированных полимерных композиций, а также экспериментально получены данные по пористости материала; показано, что увеличение содержания диоксида кремния приводит к увеличению среднего размера пор; изучены гидрофобные свойства полученных композиционных аэрогелей, показана их высокая адсорбционная способность к воде.

Степень внедрения: частичная.

Область применения: биоразлагаемые полимерно-композиционные материалы.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 Аналитический обзор.....	8
1.1 Методы получения аэрогеля.....	8
1.2 Структура аэрогелей .....	13
1.3 Химические свойства аэрогеля.....	15
1.4 Физические свойства.....	16
1.4.1 Теплопроводность .....	16
1.4.2 Оптические свойства.....	16
1.4.3 Механические свойства .....	18
1.5 Применение аэрогелей .....	18
1.6 Золь-гель метод .....	20
1.7 Анализ сорбентов для сбора нефтепродуктов .....	22
1.7.1 Достигнутые успехи в развитии процессов сорбции нефтепродуктов и процессов производства сорбирующих материалов .....	22
1.7.2 Анализ волокнистых сорбентов и процессов сорбции нефтепродуктов с поверхности воды.....	28
1.7.3 Теоретические подходы в изучении процессов сорбции .....	34
2 Экспериментальная часть .....	40
2.1 Метод получения полимерных композиций.....	40
2.2 Сканирующий электронный микроскоп (SEM).....	40
2.3 Рентгенофазовый анализ.....	42
2.4 Метод эталонной порометрии .....	43
2.5 Исследование сорбционной способности полимерных композиций на основе целлюлозы и диоксида кремния по отношению к воде .....	45

3 Обсуждение результатов.....	46
3.1 Получение полимерных композиций .....	46
3.2 Рентгенофазовый анализ полученных образцов .....	47
3.3 Размер пор полученных образцов .....	50
3.4 Гидрофильные свойства полученных образцов .....	52
ВЫВОДЫ.....	54
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	55

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время показана широкая перспективность использования в качестве материалов для сорбции различных жидкостей – суперадсорбентов, в том числе на основе, так называемых, полимерно-композиционных материалов (ПКМ). Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов.

Среди природных материалов целлюлоза и её производные являются привлекательными из-за их большой адсорбционной способности, возобновляемых источников и способности к биологическому разложению, например, ГПМЦ (гидрокси-пропил-метил-целлюлоза).

ГПМЦ не содержит лигнин и гемицеллюлозы, не токсична, обладает высокой механической прочностью на растяжение и разрыв, обладает высокой влагоудерживающей способностью.

На основе ГПМЦ можно создавать сверхлёгкие и сверхпрочные материалы, такие, например, как аэрогель, обладающий всеми вышеперечисленными свойствами, присущими исходной наноцеллюлозе.

Аэрогели – это класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твёрдость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкую теплопроводность и так далее. В переводе «аэрогель» означает «замороженный воздух», еще нередко его называют – «замороженный дым». На ощупь аэрогель похож на затвердевшую пену, либо пенопласт. У этого материала рекордно низкая плотность – в тысячу раз меньше чем у стекла и в полтора раза выше чем у воздуха. Сегодня аэрогель считается самым легким твердым материалом из существующих, способный выдержать нагрузку в 2000 раз больше собственного веса.

Аэрогели на основе целлюлозы и диоксида кремния представляют собой класс пористых легковесных веществ с высокой удельной площадью поверхности и способностью сорбировать большие количества органических жидкостей, в сотню раз превышающих их собственный вес. Аэрогели обладают высокой гидрофобностью, что в совокупности с высокой сорбционной емкостью и возможностью регенерации открывает возможность использования их в качестве сорбентов для сбора органических жидкостей с поверхности воды.

Таким образом, основной целью представленной работы является, разработка на основе ГПМЦ и диоксида кремния биоразлагаемых полимерно-композиционных материалов –аэрогелей, обладающих суперадсорбционными свойствами.

В рамках проекта решались следующие задачи:

1. Разработка подходов с использованием золь-гель метода к получению композиционных материалов на основе оксида кремния и целлюлозы. Изучение возможности варьирования структуры и основных характеристик (пористость, плотность и т.д.) от условий процесса получения, т.е. нахождения корреляции структура-свойство.
2. Получение с использованием золь-гель метода композиционных материалов из оксида кремния и целлюлозы.
3. Изучение физико-химических свойств полученных композиций.
4. Изучение сорбционных свойств полученных композиционных материалов.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Методы получения аэрогеля

Аэрогели на основе диоксида кремния обладают рядом уникальных свойств. Площадь удельной поверхности такого аэрогеля варьируется от 500 до 1200 м<sup>2</sup>/г, пористость может достигать 98%, а плотность от 0.003 до 0.5 г/см<sup>3</sup>.

Физические и химические методы, участвующие в синтезе силикагелей, подробно описаны в работах [1, 2].

Получение аэрогеля осуществляется следующим образом. Первоначальной стадией процесса в растворе является выделение одного из компонентов в твердую фазу. Затем частицы, входящие в состав молекулы должны быть прочно связаны, так как в растворе они находятся в виде отдельных молекул или ионов. Поэтому необходимо, чтобы молекулы образовывались в растворе в результате медленных химических процессов, а также необходимо, чтобы макроскопическая частица образовалась в результате химических процессов, а не физического прилипания к ней отдельных молекул. Такой процесс обеспечивает прочность частицы как твердого тела. Вторым этапом является превращение золя в гель. Данный процесс более медленный по сравнению с процессом образования частиц, так как он определяется диффузией макрочастиц в растворе. Важно, чтобы в результате образования кластера получился прочный каркас, тогда аэрогель будет механически устойчив. По этой причине аэрогели образуются на основе ограниченного числа химических соединений. [3–5, 6–10].

Самым важным и последним процессом образования аэрогеля является сушка – удаление молекул жидкости, находящихся в его порах.

Так как аэрогель имеет огромное количество микроскопических пор, то нахождение молекул жидкости, внутри пор, создает высокое давление. Например, в одном из источников говорилось, что в порах аэрогеля двуокиси

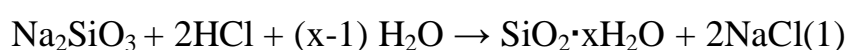


кремния с диаметром 2 нм молекулы воды создают давление порядка 20 кбар [11]. Поэтому высушивание аэрогелей в атмосферном воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в его строении, что приводит к его разрушению. Высушенный таким способом аэрогель, который носит название ксерогеля, сохраняет пористость структуры, но его удельный вес гораздо выше, а удельный объем внутренних пор значительно ниже, чем у аэрогеля [1].

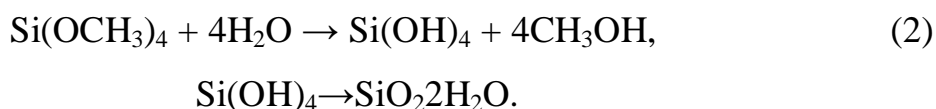
Схематически наноструктурная твердая цепь формируется в жидкой реакционной среде в результате процесса полимеризации, который создает силоксановые мосты ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) между атомами Si, подаваемыми молекулами прекурсора. Такие превращения равноценны процессу полимеризации в органической химии, где прямые связи между атомами углерода органических прекурсоров, устанавливая линейные цепи или разветвленные (сшитые) структуры, в зависимости от типа реакционноспособных мономеров и сшивающих агентов.

Дисперсные твердые частицы коллоидного диоксида кремния (наночастицы, размер которых менее 1 нм) или линейные олигомеры образуются на ранней стадии золь-гель процесса. На втором этапе эти простые цепи могут связываться друг с другом, находясь еще в растворителе, чтобы создать трехмерную разветвленную цепь, называемую гелем, ограниченную только сосудом. Процесс непрерывного превращения золя в гель представляет собой процесс гелеобразования. Изменение жидкой фазы до твердой стадии называется золь-гель переходом.

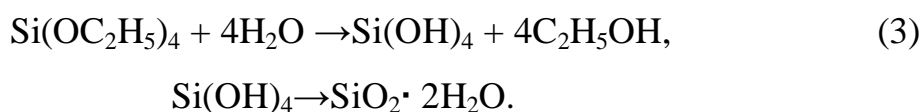
Для обоих этапов важной реакцией являются гидролиз и конденсация воды и/или спирта. Для силикагелей важным прекурсором является метасиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), также называемое жидкое стекло [12, 13], которое ранее использовал Кистлер для получения первых аэрогелей кремнезема, описанных в литературе [14]. Этот прекурсор реагирует с кислотой, такой как HCl, в соответствии с реакцией(1):



Соль выпадала в осадок и удалялась из раствора. Оставшийся раствор промывался и фильтровался, в полученном растворе вода заменялась метиловым или этиловым спиртом, который обладает более низкими значениями критического давления и температуры, чем вода. Далее, в автоклаве при сверхкритических условиях производилась сушка аэрогеля. Более технологичный способ получения аэрогеля двуокиси кремния основан на гидролизе тетраметилортосиликата [3, 4, 6, 15] который протекает по реакции (2):



В этом процессе не образуется вредных примесей, поэтому можно исключить промывание и фильтрацию раствора. Основной процесс производства аэрогеля таким способом может уложиться в несколько часов. Исходное вещество в процессе (2) может быть заменено другими соединениями кремния, например, более дешевым тетраэтилортосиликатом, так что схема химического процесса (3) следующая:

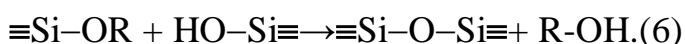
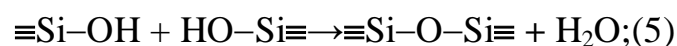
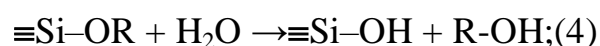


Прекурсор кремния, используемый в настоящее время, представляет собой алкоксиды типа  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , где R и OR – алкильные и алкоксидные группы, соответственно. Часто R представляет собой метильную группу  $\text{CH}_3$  (или Me). А наиболее используемый прекурсор тетраметоксисилан (или ТМОС) [16].

Некоторые прекурсоры, например 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилан (EDAS), содержат в себе свойственную химическую функциональность, которая затем может быть использована для модификации полученных гелевых материалов с использованием соответствующих стратегий химического синтеза. Все эти прекурсоры характеризуются наличием полярных ковалентных связей Si–O.

В настоящее время алкоксиды кремния часто доступны в виде комплексного соединения в растворе исходного спирта. Но довольно таки плот-

ные аэрогелевые материалы могут быть синтезированы с помощью бесщелевых золь-гель каналов без растворителя [17, 18]. Их полимеризация в основном осуществляется в органическом растворителе посредством одновременного гидролиза: поликонденсации воды (5) и спирта (6), так, что вода становится реагентом, добавленным в контролируемой пропорции для реакции гидролиза (4).



Механизмы гидролиза включают сначала нуклеофильную атаку одиночных пар кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на атомах Si [19]. Из-за поляризованных связей Si-O атомы кремния имеют частичный положительный электронный заряд  $\delta^+$ , который, в свою очередь, определяет кинетику нуклеофильной атаки и, следовательно, общей реакции гидролиза.

В результате, кинетика гелеобразования алкоксидов  $\text{Si}(\text{OR})_4$  очень медленная, если только стадии гидролиза и конденсации Si не катализируются основаниями, несущими сильные отрицательные заряды (например,  $\text{OH}^-$ , и сильные основания Льюиса, такие как  $\text{F}^-$  ионы) или кислотами  $\text{H}^+$ , и в этом случае механизм реакции полностью изменяется. На практике относительные величины скорости гидролиза и конденсации достаточно медленны, чтобы обеспечить относительно независимый контроль. В целом, силикагели с текстурой, близкой к текстуре гелей, полученных из органической химии, получают, если скорость гидролиза выше, чем конденсационная. Обычно это происходит при кислотном катализе. В литературе из большого количества кислот эффективным оказались  $\text{HCl}$  [20, 21],  $\text{HF}$  [22, 23, 24] или карбоновые кислоты [25, 21, 26].

С другой стороны, акцепторы протонов, то есть основания, ускоряют реакции конденсации больше, чем гидролиз, что затем способствует образо-

ванию более плотных частиц коллоидного диоксида кремния и коллоидных гелей.

Водный  $\text{NH}_3$  является основным катализатором [25, 27, 28], но основание Льюиса, такое как  $\text{NaF}$  или  $\text{NH}_4\text{F}$ , также имеет свои преимущества, в частности, при использовании с прекурсорами, такими как метилтриметоксисилан (МТМС) [20, 29].

Дополнительными параметрами, влияющими на свойства конечного аэрогеля, является характер растворителя, наиболее лучшим является спирт [30, 20, 24, 21, 28], им может быть ацетон [26] или же этилацетоацетат [23]. Помимо этого, важным параметром является молярное соотношение «Si к  $\text{H}_2\text{O}$ », а также концентрация Si в растворителе и концентрация катализатора, который также является важным параметром. Все эти параметры регулируют наноструктуру полученного геля (размер первичных частиц, размеры пор, плотности др.). Для того, чтобы контролировать данную наноструктуру, разработали двухступенчатые процессы [31]. Данная особенность процесса может использоваться, например, для разработки сверхлегких аэрогелей кремния [32] или для достижения «компромисса» между низкой теплопроводностью и высокой оптической прозрачностью [33]. Последние аэрогели синтезировали с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  (тетраэтоксисилан или ТЕОС) в этаноле под субстехиометрическим молярным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЕОС} = 1,8$ , сопровождающейся второй стадией процесса с  $\text{HF}$  в этилацетоацетате. Последующие  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-исследования показали, что промежуточные предконденсированные виды были полимерными, тогда как конечные гели были более коллоидными (рисунок 1). Совсем недавно новые разработки были сосредоточены на использовании новых классов неводных полярных растворителей, такие как ионная жидкость [34–37]. Ожидается, что такие растворители позволят синтезировать новые пористые текстуры в виде неорганических/органических гибридных наноматериалов.

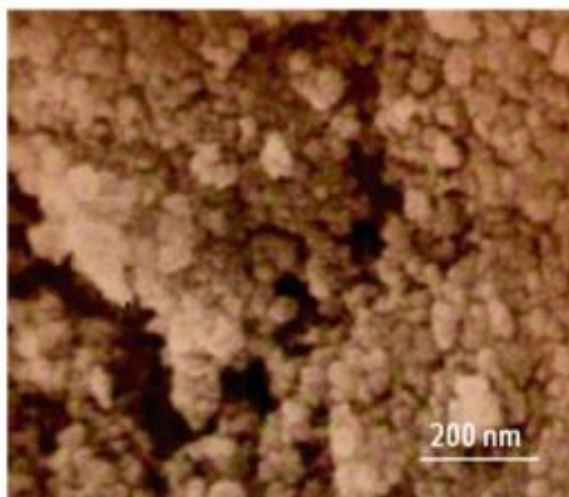


Рисунок 1 – Изображения HR-SEM кремниевого аэрогеля, синтезируемого двухстадийным процессом [31]

## 1.2 Структура аэрогелей

Аэрогели кремнезема представляют собой аморфные материалы. Они имеют плотность  $\rho \sim 2 \text{ г/см}^3$  [62] (приближенной к плотности аморфного диоксида кремния ( $2,2 \text{ г/см}^3$ )).

Их объем пор выше 90% от всего объема. Некоторые ультрапористые и сверхлегкие кремниевые аэрогели могут быть синтезированы двухступенчатым процессом с плотностью до  $0,003 \text{ г/см}^3$  [32]: это самые легкие аэрогели кремнезема, которые можно найти в литературе.

Силиконовые аэрогели в основном мезопористые, со связанными размерами пор от 5 до 100 нм и средним диаметром пор от 20 до 40 нм. Удельная площадь поверхности довольно высокая, от 250 до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$  и может превышать  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [24].

Мезопористость можно контролировать в условиях золь-гель процесса, например, когда двухстадийный катализ применяют к стандартным алкоксидам, таким как тетраметоксисилан (ТМОС) [27, 63, 64]. Например, если простой тетраалкоксид смешивают с иным функционализированным прекурсором

ром Si, то различия в скорости гидролиза и конденсации двух прекурсоров могут существенно повлиять на конечную текстуру материала.

Структура силикагелевых сетей часто описывается как структура фрактальной геометрии [65]. В этом случае масса геля ( $M$ ) внутри сферы радиуса  $R$ , центрированная вокруг случайной точки в гелевой «сети», является статистической функцией  $R$  типа:

$$M \approx R^f \quad (7)$$

где  $f$  – фрактальная размерность, не является целым числом.

Для поверхности фрактального объекта площадь поверхности  $A$  соответствует закону:

$$A \approx R^{fs} \quad (8)$$

Фрактальная размерность может быть экспериментально определена путем адсорбции молекул различной площади поперечного сечения, методом малоуглового или сверхмалого рентгеновского рассеяния (SAXS / USAXS) или методом малоуглового нейронного рассеяния (SANS) [26, 66]. Эти экспериментальные результаты подтверждают различные теоретические фрактальные модели, обобщенные Бринкером и Шерером [67, 68]. В теории истинные фрактальные структуры могут существовать только вблизи точки геля. В реальных силикагелях фрактальное описание применяется только в диапазоне ограниченной длины от одного до сотен нм, что в деталях зависит от точной структуры аэрогеля.

Даже если сплошные и пористые сетки аэрогелей кремнезема адаптированы во время золь-гель процесса, последующая обработка также повлияет на общую структуру материала. Как уже упоминалось в пункте 1.2.2, некоторые усадки происходят во время «испарительной сушки» из-за наличия интенсивных капиллярных напряжений, такое явление наблюдается и при сверхкритической сушке. Необратимая усадка происходит из-за реструктуризации гелевой «сети» путем растворения-пересадения  $\text{SiO}_2$  в сверхкритических средах, а также из-за напряжений при процессах обмена растворителями [26, 32].

### 1.3 Химические свойства аэрогеля

После высыхания необработанные (не силилированные) кремнеземные аэрогели содержат остаточные реакционноспособные группы (например, алкокси и гидроксильные группы). На Фурье-преобразованных ИК-спектрах (FTIR) видно, что поверхность материала «покрывают» группы силанола ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), обычно 4-6 групп на  $\text{nm}^2$  материала [69], что определяет гидрофильные свойства. На этот параметр влияют определенные золь-гель условия, а также выбор сушки.

Что касается сушки, то силановые группы конденсируются при испарение в горячем состоянии при сверхкритической обработке и вызывают переэтерификации из силанольных функциональных возможностей. Это и делает аэрогели более гидрофобными после высыхания.

Для многих областей применения необходимо, чтобы аэрогели были гидрофобными, а иногда даже и адсорбировали водяной пар. Методы получения гидрофобных аэрогелей кремнезема интенсивно изучались многими авторами (Швертфегер и соавторы [48], Шульц и соавторы [70], Венкатесвара и соавторы [71-75], Ли и соавторы [76], Ким и Хюн [77], Ши и др. [78], Хван и др. [13]). Чтобы получить гидрофобные силикатные аэрогели, поверхность пор должна покрываться неполярными боковыми функциональными группами, такими как  $\text{Si}-\text{CH}_3$ , которые могут быть введены несколькими способами. Например, прекурсор кремния, содержащий по меньшей мере одну неполярную химическую группу типа  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ , где R и R' – алкильные группы. Они могут быть смоделированы в различных пропорциях с тетраметоксисиланом (ТМОС) или тетраэтоксисиланом (ТЕОС). Например, когда некоторые гибридные гели синтезируются с помощью ТМОС и метилтриметоксисилана (МТМС), концентрация силанола может быть значительно меньше.

МТМС, например, сложнее конденсируется, чем ТМОС. Следовательно, гелевая сетка в основном производится с помощью ТМОС, а затем конче-

вые группы Si-CH<sub>3</sub> уже покрывают поверхность пор [79]. Конечно, гидрофобизация может быть реализована после сверхкритической сушки, например, путем обработки аэрогеля гексаметилдисилазаном (ГМДС) [80], но в настоящее время он гораздо менее изучен.

## **1.4 Физические свойства**

### **1.4.1 Теплопроводность**

Одной из основных характеристик аэрогелей кремнезема является низкая теплопроводность, как правило, порядка 0,015 Вт/м·К при температуре и давлению окружающей среды. Это значение значительно ниже, чем проводимость воздуха при тех же условиях, 0,025 Вт/м·К. Таким образом, кремнеземные аэрогели являются одними из самых известных теплоизоляционных материалов [81]. Кроме того, кремнезем является негорючим, а кремниевые аэрогели являются аморфными.

Так же, аэрогели кремнезема могут быть оптически прозрачными, несмотря на то, что они очень хрупкие. Этот материал перспективен в применении для непрозрачных или прозрачных изоляционных компонентов [82, 83], а также устройств дневного освещения, если их механически усилить.

### **1.4.2 Оптические свойства**

Такие свойства, как оптическое пропускание и рассеивание светом кремнеземных аэрогелей, представляют собой еще одну группу важных свойств.

Первый обзор этой темы был опубликован Паджонком [84]. Более поздние работы включают работы Бузыкаева и др. [85], Данилюкидр. [86], Венкатесвара Рао и соавторы [71], Дженсен и соавторы [89], Шульц и соавторы [91], и Адачи и соавторы [88]. Показатели прозрачности и пропускания види-



мого света кремниевых аэрогелей могут быть высокими, хотя они все склонны рассеивать проходящий свет [90]. Рэлеевское рассеяние, обусловленное неоднородностями сплошных гелей в нанометровом диапазоне, обуславливает желтоватую окраску аэрогеля кремнезема, наблюдаемого при пропускании. И синеватую окраску при отражении на темном фоне. Рассеяние, обусловленное неоднородностями в микрометрическом диапазоне, отвечает за размытую деформацию оптических изображений [92]. Процедура двухступенчатого каталитического гелеобразования дает удовлетворительный результат прозрачности. Как правило, аэрогели, изготовленные из ТМОС в метаноле, могут быть получены с коэффициентом оптического пропускания до 93% (для аэрогелей толщиной ~ 1 см) на длине волны 900 нм [93, 94]. Прекурсоры кремния с предгидролизированным кислотным катализатором и субстехиометрическим молярным соотношением воды  $W = nH_2O = nSi < 2$  [81, 95] позволяют контролировать более однородную пористую текстуру, что необходимо для оптических применений.

Показатель преломления ( $n$ ) аэрогелей кремнезема увеличивается с их плотностью ( $\text{кг/м}^3$ ) в соответствии с (10) [96]:

$$n - 1 = 2.1 \times 10^{-4} \rho(9)$$

Показатель преломления ( $n$ ) очень близок к 1 [97], что делает аэрогели отличными материалами для применения в радиаторе счетчиков Черенкова [98]. В счетчике Черенкова излучатель представляет собой среду с низкой плотностью, такую как аэрогелевая плита, в которой электрически заряженные элементарные частицы движутся со скоростью « $v$ » и выше скорости света « $c$ », и откуда они испускают фотоны. Анализ этих фотонов может быть использован для определения скорости частиц и их природы. Это было одним из известных исторических применений кремнеземных аэрогелей. Среднее значение показателя преломления ( $n$ ) этих плиток на длине волны 633 нм было равно  $1,0304 \pm 0,0004$ .

### **1.4.3 Механические свойства**

Еще одной важной характеристикой аэрогеля являются механические свойства. Прочность на сжатие, предел прочности при растяжении и модуль упругости аэрогелей кремнезема очень малы и в значительной степени зависят от связей атомов в материале [99] и плотности аэрогеля [100].

Со временем прочность на сжатие и модули упругости возрастают, а деформация при разрыве уменьшается. Окружающая среда может повлиять на образование трещин. Рост трещин может быть и значительно снижен в гидрофобных аэрогелях [101], но гидрофобный характер кремнезема не полностью препятствует проникновению молекул воды в трещины [102].

Несмотря на низкую плотность, механические свойства аэрогелей кремнезема весьма перспективны для некоторых областей применения.

Их сжимаемость может быть использована для поглощения кинетической энергии [85, 103]. Силиконовые аэрогели являются полезными материалами с низким ударным сопротивлением [85, 103, 104].

## **1. 5 Применение аэрогелей**

На основе всех выше перечисленных свойств аэрогеля, можно сказать, что его применение довольно таки обширно. Он может использоваться как и в доме, так и в космосе.

Аэрогель используют в космосе в качестве материала для «ловушек» космической пыли.

Поскольку показатель преломления кремнезема занимает промежуточное положение между газообразных и жидких (твердых) веществ, его используют как генератор в черенковских детекторах заряженных частиц.

А из-за их низкой теплопроводности, они выступают отличным теплоизоляционным материалом в домах. Главным таким применением служит и низкая плотность, что делает их негорючими.

Аэрогели используют как носители катализаторов, резервуары для горючих жидкостей и элементы акустических и оптических устройств в солнечных батареях, для выращивания фотолюминесцирующих кристаллов кремния.

Так же можно использовать и для хранения различных веществ. В частности, аэрогель, содержащий двуокись кремния,  $Al_2O_3$  и их смесь, может быть использован для хранения ракетного топлива.

На сегодняшний день аэрогель довольно часто применяют как «защитный барьер» в строение самолётов, в случае возгорания.

Так же огромное количество применяется и в космической отрасли: в космических костюмах, космических шатлах.

Аэрогели применяются в строительстве и в промышленности в качестве теплоизолирующих и теплоудерживающих материалов для теплоизоляции стальных трубопроводов, различного оборудования с высоко- и низкотемпературными процессами, зданий и других объектов. Он выдерживает температуру до  $650^{\circ}C$ , а слоя толщиной 2,5 см достаточно, чтобы защитить человеческую руку от прямого воздействия паяльной лампы.

В 1999 году агентство NASA запустило космический аппарат «Стардаст», созданный специально для исследования короткопериодической кометы 81P / Вильда. Пролетев около 4,8 млрд. километров, «Стардаст» успешно достиг кометы, сделал ряд фотоснимков и, что очень важно, собрал частицы «звездной пыли» из комы (облака пыли и газа), окружающей комету[2].

В настоящее время, аэрогели применяются в различных отраслях промышленности, например при производстве силикона и строительных материалов. Аэрогель можно встретить в красках, косметике, водонепроницаемых и огнеупорных тканях, в ядерной отрасли.

## 1.6 Золь-гель метод

Под золь-гель методом понимается совокупность стадий, включающая приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработки продукта (рисунок 2). Этот метод включает в себя формирование металлооксиполимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Под золями понимаются высокодисперсные коллоидные системы, которые представлены мельчайшими частицами коллоидных размеров, равномерно распределенными в дисперсионных средах. [31]



Рисунок 2 – Схема золь-гель процесса

Перед сушкой силикагели часто выдерживают или «состаривают» при различных условиях. Целью данного метода является механическое усиление тонкого твердого скелета, образованного при золь-гель процессе. Схема старения заключается в использовании механизмов синерезиса путем изменения состава жидкой фазы, содержащейся в порах силикагеля.

Добавление воды [38] и/или мономерные алкоксисиланы, такие как тетраэтоксисилан (ТЕОС) [12, 23, 29, 39, 40-42] могут значительно улучшить поверхностные реакции и в первую очередь с участием остаточных гидроксильных групп и алкоксигруппами. Следовательно, возникают дополнительные реакции конденсации и растворения – происходит повторное осаждение диоксида кремния. Связанная кинетика зависит от рН и природы растворителя. Как правило, средний размер пор и плотность геля увеличиваются вследствие процесса старения. При правильном контроле эти морфологические изменения могут значительно улучшить механические свойства и проницаемость жидкости. В одном случае, например, говорилось об увеличении модуля сдвига до 23 раз [43]. Недавно было показано, что существуют и другие способы «старения» для повышения проницаемости и улучшения механических свойств. К ним относятся добавление более крупных молекул прекурсор-полиэтоксидисилоксанов [23] или просто добавление разбавленного HF-раствора без дополнительного прекурсора диоксида кремния [42]. Кроме того, было продемонстрировано, что контроль температуры и создание термического старения влажного геля в воде может быть ключевым фактором, чтобы уменьшить его микропористость перед сушкой [44].

Как показано в ряде обзорных статей [45, 46], используют три направления для сушки:

1. Сублимационная сушка или лиофильная сушка (что требует обхода тройной точки).
2. Испарение (что подразумевает пересечение кривой равновесия с жидким газом).
3. Сверхкритическая сушка (которая требует обхода критической точки).

Сублимационная сушка и испарение неприменимы к тонко наноструктурированным силикагелям.

Сублимационная сушка приводит к образованию трещин или даже порошкообразных продуктов. Данный метод позволяет получить высокопори-

стый материал, но первоначальная структура геля разрушается. Кристаллы, образующиеся внутри геля, могут повлечь за собой образование макропор и уменьшение площади удельной поверхности [47].

Испарение без специальной обработки поверхности (например, силирования [48] или старения [39]) приводит к тому, что образуется «плотный» аэрогель ( $\rho > 0,25 \text{ г/см}^3$  [49]) и приводит к образованию трещин в материале (рисунок 3).

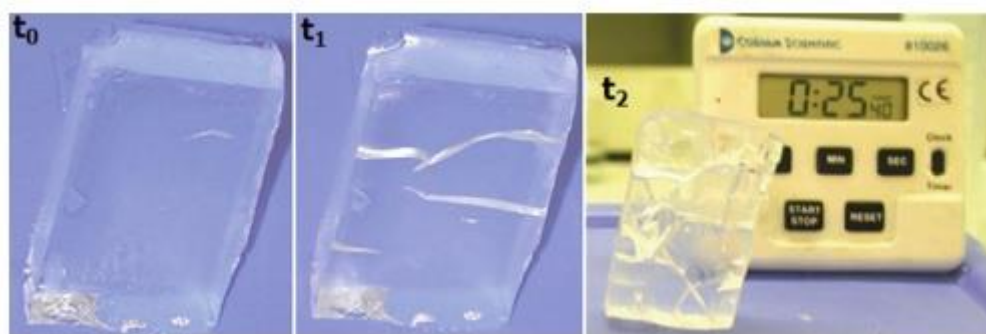


Рисунок 3 – Появление трещин во время испарительной сушки в условиях окружающей среды (представлен мозаичный гель мезопористого кремнезема, пропитаннымиэтилацетоацетатом, в моменты времени  $t_1 = 5$  мин и  $t_2 = 20$  мин, после начала испарения  $t_0$ ) [49]

## 1.7 Анализ сорбентов для сбора нефтепродуктов

### 1.7.1 Достигнутые успехи в развитии процессов сорбции нефтепродуктов и процессов производства сорбирующих материалов

Сегодня качество процессов и аппаратов используемых на нефтеперерабатывающих заводах, химических комбинатах, предприятиях текстильной промышленности играет важную роль, так как от их эффективности зависит качество конечного продукта. Не менее важное значение с позиции экологической безопасности имеет и очистка сточных вод, чаще всего характеризующихся повышенным содержанием взвешенных веществ, нефтепродуктов, тяжелых металлов и других.

Основной тенденцией совершенствования устройств для водоочистки является увеличение их компактности и повышение эффективности работы, без резкого увеличения затрат. Широкое распространение на сегодняшний день получил сорбционный способ очистки жидкостей через различные сорбенты.

Исследование рынка сорбентов и все более обостряющиеся проблемы рационального использования сырьевых ресурсов показали, что большинство промышленных потребителей сорбирующих материалов отдают предпочтение материалам, которые просты в применении, показывают высокую эффективность и имеют низкую себестоимость продукции (критерий – эффективность/стоимость).

В настоящее время в мире выпускается более 100 видов сорбентов. Существующие виды сорбентов условно можно разделить на четыре большие группы.

К первой группе отнесем сорбенты, для производства которых в качестве исходных материалов может использоваться растительное и природное сырье: торф, лузга гречки и подсолнечника, шелуха риса и овса, скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, солома, опавшая листва, соцветия тростника [61, 65, 56, 29, 49, 54, 70, 85, 87, 93]. А также природные материалы: диатомит, опоки, трепела, доломит, цеолит [77, 27, 94]. К этой группе можно отнести, например, «PeatSorb» (Канада), «Эколан» (Краснодар), «Лессорб» (Казань), «Сорбойл» (Кирово-Чепецк). Декларируемая сорбционная емкость нефтесорбентов первой группы колеблется от 5 до 12г нефти на 1г сорбента (5-12г/г). Объемный вес (плотность) около 100 кг/м<sup>3</sup> [74, 88].

Данная группа сорбентов характеризует собой эпоху прошлого века. Расчет фактических затрат на применение данных сорбентов демонстрирует чрезвычайно низкую экономическую эффективность от их применения. Зачастую для производства таких сорбентов используется торф, вермикулит, перлит и другие. Торф является своеобразным относительно молодым (2-5 тыс.

лет) органическим образованием, которое получается из останков умерших растений во влажной среде с низким содержанием кислорода. Добыча наносит невосполнимый вред существующей природной среде. Места выработок рекультивации не подлежат. Меняется гидрологический режим территорий и водных бассейнов.

В Европе стали считать торф потенциально опасным топливом, что привело к закрытию в Финляндии предприятий торфяной индустрии, в результате это принесло пользу экологии мира и экономике Финляндии за счет полученных квот. Вследствие многолетней деятельности по добыче полезных ископаемых невосполнимо изменился и изменится рельеф и состояние земной поверхности, изменяется гидрологический режим и состояние подземных и поверхностных вод, в определенной степени изменяется движение воздушных масс, активизировалась сейсмичность.

Вследствие многолетней деятельности горнодобывающих предприятий изменяется гидродинамический режим прилегающих к действующим предприятиям территорий. Появились 14 многочисленных провалы поверхности, безжизненные насыпи и осыпи. Следствием крупномасштабных горных работ являются техногенные землетрясения силой до шести баллов. Цена данных видов сорбентов составляет – 120-250 руб/кг. Применение – одноразовое [95].

Ко второй группе сорбентов отнесем биосорбенты. Под понятием биологические сорбенты подразумевают сорбенты, иммобилизированные культурами микроорганизмов, обеспечивающих биологическое разложение нефти и нефтепродуктов [31]. В качестве сорбентов могут применяться как естественные природные вещества (гидрофобизированный силикагель, иммобилизированный культурой *Candida Intermedia*, карбоксиметилированные дрожжи, высшие жирные кислоты и микроорганизмы активного ила)[4, 55, 48], так и созданные искусственно (расплав полимеров с добавлением активированного угля [48]). К этой группе можно отнести, например, «Деворойл» (Москва), «Эконадин» (Одесса). Расход биосорбентов зависит от конкретного



региона, климатических условий, показателей химического состава грунта и многих других факторов [15, 16, 14]. Главная проблема, относящаяся к сорбентам второй группы, – это жесткий температурный режим, в котором они могут быть использованы, но и это еще не все.

Дело в том, что для решения проблемы с утилизацией аварийного разлива углеводородов необходимо осуществить анализ биосорбента, так как для каждого случая требуется особый штамм бактерий, а зачастую в каждом случае нужно до нескольких десятков штаммов. В связи с этим, эффективная биодеструкция возможна исключительно в условиях соблюдения нужной температуры и предварительного анализа, что в большинстве случаев невозможно осуществить.

Кроме этого, применение биосорбентов требует определенного времени для того, чтобы осуществить утилизацию разлива в полном объеме, что еще больше усугубляет их эффективность, особенно когда идет речь о разливах большого количества углеводородов. Имеется и проблема продуктов разложения углеводородов, которая пока еще не получила должной огласки в России, но чрезвычайно активно обсуждается западными специалистами, – это загрязнение атмосферы из-за использования деструкторов. Кроме того, биосорбент перед использованием должен минимум сутки выстаиваться в условиях климатической среды, в которой он будет применяться, затем деструктор должен пройти тестовое взаимодействие с загрязнителем с выявлением в лабораторных условиях скорости поглощения, продуктов распада, уровня опасности продукта распада.

В случае использования нескольких видов биосорбентов одновременно необходимо осуществить анализ их сосуществования, реакции на продукты распада углеводородов. Не менее важно определить степень воздействия вводимого деструктора, на микрофлору обрабатываемого почвогрунта, включая анализ кислотности с выявлением уровня, до которого кислотность будет повышена, и как это может отразиться на экосистеме исследуемого объекта. Как правило, подготовительные мероприятия перед применением

деструкторов отнимают от 40 до 65 дней, и при этом нет гарантии возможности их применения, так как по результатам анализа может оказаться, что использование купленного биосорбента не только не эффективно, но и опасно с экологической точки зрения. В России, когда большее время года минусовая температура, возможность применения биосорбентов сводится до минимума. Фактически вторая группа сорбентов может эффективно использоваться лишь в качестве завершающего этапа работ по рекультивации замазутченных земель с обязательным применением специальной техники. Цена данных видов сорбентов составляет – 250 – 1350 руб/кг. Применение – одноразовое [95].

К третьей группе отнесем наносорбенты, производимые на основе графита. К этой группе можно отнести, например, «ТРГ» (Санкт-Петербург), «СТРГ» (Москва). Декларируемая сорбционная емкость нефтесорбентов данной группы колеблется от 40 до 80 г нефти на 1 г сорбента (40-80 г/г). Объемный вес (плотность) – около 100-500 кг/м<sup>3</sup>. Создание универсальных сорбентов с наноструктурой довольно сложный и трудоемкий процесс, который предполагает создание уникальной структуры с широким спектром нанопор, набор и размер которых должен соответствовать количеству известных химических элементов, соединений и иных компонентов. По заверениям производителей, наносорбент 16 обладает огромной емкостью от 40 до 80 г углеводов на 1 г собственного веса [25, 43].

Недостатками данной группы сорбентов является высокая цена и показатели по насыпной плотности, что приводит к увеличению затрат на транспортные расходы, наличие в структуре материала остатков кислот, которые используются при производстве сорбента, что ведет к нецелесообразности его применения в качестве средства для экологической безопасности, тем более в ливневой канализации, также невозможность проведения регенеративных работ с целью повторного применения, кроме того применение данного сорбента на суше чрезвычайно затруднительно по причине сложностей, связанных с его последующим извлечением с применением спецтехники. Цена

такого сорбента составляет – 400 – 520 руб/кг. Применение – однократное [95].

К четвертой группе отнесем сорбенты, представляющие собой техногенную органику (полипропилен, полиуретан, поропласт, полиэтилентерефталат и т.д.). Данная группа сорбентов представлена на Российском рынке чрезвычайно слабо, хотя именно эта группа сорбентов считается в мире наиболее эффективной и используется в широчайших спектрах человеческой деятельности. Впервые синтетические волокна изобрела всемирно известная компания DuPont еще в 1938 году. Лидирующие позиции долгие годы оставались за производителями США. Фирма FilterSpecialst (США) разработала ткань Polysorb на основе полипропилена для различного применения в качестве эффективной замены таких материалов, как глина в гранулах, растворителей и ветоши [97]. В настоящее время Американское производство сосредоточилось на эффективном рынке Китая, где и осуществляется производство волокон в больших объемах. Применение волокна в качестве сорбента стало новым, эффективным направлением его применения. Довольно длительное время и здесь производители США занимали лидирующие позиции. С течением времени производство синтетических волокон в качестве сорбента возникло и в России. К этой группе можно отнести, например, «ИРВЕН-М» (Ленинск-Кузнецкий), «Мегасорб» (Москва), «Униполимер» (Красноярск), «Суперсорбент» (Владимир), «Экосорб». Декларируемая сорбционная емкость нефтесорбентов данной группы 17 колеблется от 5 до 34 г нефти на 1 г сорбента (5-34 г/г). Объемный вес (плотность) около 100-300 кг/м<sup>3</sup>. Имеется возможность многократного использования - количество циклов регенерации составляет не менее 50. Регенерация сорбента возможна любым механическим и центробежным способом. Цена данных видов сорбентов составляет – 350 – 550 руб/кг. Применение – многократное [59, 60, 73, 40, 90].

В настоящее время на российском рынке сорбирующих материалов превалирует продукция иностранного происхождения, изготовленная либо за границей, либо в России по зарубежным технологиям. Однако продукция эта,

как правило, дорога и зачастую не удовлетворяет требованиям экологической безопасности. Поэтому создание эффективных сорбирующих материалов и изделий из них, способных конкурировать с зарубежными аналогами не только в качественном, но и в стоимостном отношении, а также разработка технических средств их регенерации является актуальной задачей.

### **1.7.2 Анализ волокнистых сорбентов и процессов сорбции нефтепродуктов с поверхности воды**

В настоящее время ужесточаются требования к приему сточных вод промышленных предприятий, в составе которых выявляют значительное количество экологически опасных веществ [39, 7-9, 36, 37, 22]. Для очистки сбора разлившегося в процессе работы оборудования нефтеперерабатывающих предприятий масла и других нефтепродуктов используют разнообразные сорбенты природного и синтетического происхождения. У каждого из них есть свои преимущества и недостатки.

Некоторые из них имеют большой коэффициент сорбции, но не позволяют использовать их вторично, некоторые отличаются дешевизной, но имеют низкую эффективность применения. Представленный ниже анализ известных сорбентов для сбора нефтепродуктов с поверхности воды позволит поставить задачи разработки и исследования новых сорбционных материалов улучшенного качества по основным критериям их применимости.

В работе [34] приведены результаты исследования свойств сорбента “DULROMABSORB” при ликвидации аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и органических веществ на поверхности воды. Сорбент “DULROMABSORB” представляет собой волокнистую часть плодов дерева SUMAUMA, широко распространенного в Республике Мозамбик. Волокно бледно-желтого цвета состоит из пучков нитевидных линейных структур длиной 15–20 мм диаметром нити 0,005–0,006 мм.

Московский завод нетканых материалов ОАО МОНТЕМ предлагает рулонный или в виде отдельных листов и салфеток нетканый материал для сорбции нефти и нефтепродуктов. Волокнистый сорбент представляет собой материал, сочетающий высокие сорбционные и физико-механические характеристики. Материал может использоваться как в местах аварийных разливов нефтепродуктов, так и местах постепенного накопления жидкостей в течение длительного промежутка времени (автозаправочные станции, железнодорожные станции, удаление нефти из цистерн и т. п.). Материал обладает высоким сопротивлением к действию окружающей среды, сохраняет свойства в температурном диапазоне от  $-30^{\circ}$  до  $+120^{\circ}$ С. Механические свойства материала обеспечивают простоту манипулирования им, также легкость его удаления после проведения мероприятий по очистке.

Существует возможность частичного возвращения поглощенной жидкости при пропускании материала через валки (отжим). Коэффициент сорбции при поглощении некоторых жидкостей составляет: при поглощении керосина – 12, при поглощении бензина А-76 – 10, моторное масло – 18, отработанное моторное масло – 20.

Запатентованные нетканые волокнистые сорбенты [28] выпускаются двух типов по разработанной технической документации на производственных мощностях ОАО "НИИ нетканых материалов" в виде рулонов шириной 1,6 м.

Эксплуатационные характеристики нетканых сорбентов "Мульти-С" гидрофобный полипропиленовый материал (ТУ 17-14-13-167-97) и "Экосорб" (ТУ 8397-230-00302327-01) приведены в таблице 1.1. Экосорб представляет собой волокнистый материал (в виде гранул), состоящий из отдельных развернутых 19 целлюлозных волокон. Размер целлюлозных волокон находится в пределах 0,5-2,0 мм.

Таблица 1.1–Характеристика нетканых волокнистых сорбентов

Показатели	Торговая марка сорбента	
	Мульти - С	Экосорб
Поверхностная плотность, г/кв.м	250	300
Толщина, мм	4	6
Сорбционная емкость, г/г	12	20
Удерживающая способность, %	92	95
Скорость поглощения нефтепродуктов, мин	1,5	5,0
Множественность использования	до 50 раз	до 50 раз
Водопоглощение, г/г	9-12	1,0-1,5
Плавуемость (визуально)	устойчивая в верхнем слое воды	неограниченная на поверхности воды

По своим эксплуатационным характеристикам нетканый волокнистый сорбент "Экосорб" соответствует лучшим зарубежным образцам и имеет значительные преимущества в цене.

Материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов в работе [19] принято называть нефтяными сорбентами, а также нефтесобирателями и нефтепоглотителями. Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавуемость. Эффективность сорбентов для сбора нефти оценивают в первую очередь по значению нефтеемкости. Высокое водопоглощение можно устранить практически для всех материалов 20 дополнительной гидрофобизацией. Материалы с низкой плавуемостью могут эффективно использоваться в изделиях с армирующей оболочкой – бонах, матах, салфетках и др.

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье [19].

Свойства некоторых материалов, которые используются при сборе нефти или служат основой для получения нефтяных сорбентов, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 –Свойства различных материалов для сбора нефти

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Природные органические материалы			
Солома пшеничная	4,1	4,3	36
Шелуха гречихи	3,5	2,2	44
Кора сосны/осины	0,5	0,8	26
Торф	17,7	24,3	74
Шерсть	3,8	3,5	–
Уголь бурый из-мельченный	2	0,2	–
Синтетические органические материалы			
Пенополистирол	9,3	4,5	0
Каучуковая крошка	5,1	0,3	0
Синтепон	46,3	42-52	94
Лавсан (волокно)	14,1	13,9	82

Типичными волокнистыми материалами для сбора нефти являются вата, войлок, ткани, синтепон, текстильный горошек, базальтовое волокно и другие. Как показывают данные таблицы 1.2, все волокнистые сорбенты характеризуются высокой степенью отжима поглощенной нефти. Некоторые поглотители сволокнистой структурой демонстрируют достаточно высокое водопоглощение (синтепон, листовой поролон толщиной 18 мм), что обусловлено низкой гидрофобностью поверхности. Данный недостаток может быть устранен введением специальных гидрофобизирующих добавок.

Так, известны сорбенты, представляющие собой волокнистый целлюлозный материал в виде технической [22] ваты или отходов текстильного производства (массовая доля 93-97%), обработанные окисленным атактическим полипропиленом (ОАПП) (3-7% масс.) [12]. К достоинствам таких материалов относится высокая сорбционная емкость по нефти (до 30 г/г) и способность выдерживать большое количество циклов регенерации, что дает возможность их многократного использования. Недостатком является то, что при хранении и эксплуатации они подвержены микробиологическому разложению.

Для удешевления производства высокоэффективных волокнистых сорбентов для сбора нефти с поверхности водоемов и одновременного решения

проблема эффективной утилизации крупнотоннажных отходов, образующихся при переработке льняного сырья, авторами [92] разработаны сорбенты на основе льняного производства. Предварительная котонизация и последующая гидрофобизация с помощью окисленного атактического полипропилена позволило получить сорбенты с емкостью в 2 раза больше (11-14 г/г), в то время как исходный материал обладал нефтеемкостью приблизительно 4-5 г/г.

На основе одного из отходов хлопкоперерабатывающих предприятий разработан сорбент СИНТАПЭКС, близкий по своим характеристикам поглощения нефти к ватину и синтепону, но более дешевый [92]. Сорбционная способность этого сорбента составляет от 5-20 г/г (от бензина до масел). После сбора легко отжимается и может использоваться многократно. Может применяться для ликвидации аварийных разливов не только в форме матов и заградительных бонов, но и в дисперсной форме в тонком слое.

В настоящее время в качестве материалов для очистки воды от нефти и нефтепродуктов все более широкое применение находят синтетические волокнистые материалы [85, 51].

Известен материал на основе термопластичного полимера [50], хаотически расположенные волокна, которого имеют диаметр 5-20 мкм и плотность 0,01–0,20 г/см<sup>3</sup>. Впитывание и удерживание жидкостей в нем происходит за счет капилляров, образованных волокнами, скрученными в клубочки и жгуты, причем содержание таких капилляров в материале достигает 60%.

Разработан материал для сорбции нефти и нефтепродуктов, представляющий собой нетканое полотно из гидрофобных полиолефиновых и/или гидрофобизированных полимерных волокон, скрепленных между собой (объемная плотность 0,01 – 0,06 г/см<sup>3</sup>) [51]. Места соединения волокон покрыты скрепляющей гидрофобизирующей полимерной пленкой из синтетического латекса. Соотношение гидрофобных и гидрофобизированных волокон в материале варьируется в зависимости от условий использования. К недостаткам этого материала относятся сложность изготовления и невысокая емкость.



В работе [35] представлены результаты исследования сорбционных свойств волокнистых полипропиленовых сорбентов, получаемых из отходов термопластичных материалов. Поглотительную емкость материалов определяли по отношению к собранной Западно-Сибирской нефти, индустриальному маслу И-20А и дизельному топливу З-02. Проведенные исследования показали, что такие волокнистые сорбенты можно регенерировать в поле центробежных сил.

Таким образом, авторам [35] удалось отделить от исследованных образцов от 90 до 96% сорбированных нефтепродуктов. Такой метод регенерации сорбентов позволяет проводить до 20 циклов «поглощение - регенерация» без существенного уменьшения поглотительной способности материала.

Коэффициент сорбции нефти волокнистым материалом с диаметром элементарных волокон от 1 до 300 мкм составлял от 5,79 до 9,31. Недостатком такого сорбционного материала можно считать то, что с увеличением количества циклов регенерации коэффициент сорбции уменьшается вследствие частичного разрушения сорбента под действием центробежных сил. По величине сорбционной емкости 0,22-0,34 г масла И-20А на грамм сорбента такие волокнистые материалы превосходят широко применяемые материалы типа сульфоуголь и активированный уголь.

Разработанная авторами работы технология получения штапельного полиэтиленерефталатного волокна аэродинамическим способом [89,82] позволила получить волокнистые сорбционные материалы в виде ваты, холстов, матов и бонов. Исходным сырьем для получения таких материалов служит вторичный полиэтиленерефталат, например, использованные пластиковые бутылки. Средний диаметр элементарных волокон, из которых состоят такие материалы, составляет 10...100 мкм, а длина – 20...200 мм. Исследования показали, что такие материалы хорошо впитывают нефть и нефтепродукты, разлитые на поверхности воды. Коэффициент сорбции находится в пределах от 5 до 20 в зависимости от среднего диаметра волокон и свойств сорби-

руемых нефтепродуктов. Для регенерации сорбентов авторами [52, 53] разработана центробежная установка, позволяющая выполнять работы в условиях низких температур окружающей среды.

Таким образом, в результате анализа известных типов сорбентов, используемых для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, установлено следующее: среди известных волокнистых сорбентов для сбора нефтепродуктов с поверхности воды хорошие преимущества имеют сорбенты, полученные из вторичного полиэтилен терефталата аэродинамическим способом – их производство совмещено с утилизацией пластиковых отходов, что обеспечивает низкую себестоимость производства, они имеют высокий коэффициент сорбции с возможностью многократной регенерации центробежным способом.

### **1.7.3 Теоретические подходы в изучении процессов сорбции**

Сорбционные процессы очень широко применяются в химической промышленности, научных лабораториях, при химическом анализе, на станциях водоподготовки как методы очистки и разделения. Суть сорбционных процессов заключается в самопроизвольном перераспределении компонентов системы между двумя несмешивающимися фазами [11].

Сегодня изучение процессов сорбции сорбционных материалов позволяет найти основные расчетные параметры сорбционной очистки воды: эффективность, скорость поглощения и время работы сорбционного материала. Представленный ниже анализ процессов сорбции сорбентами позволяет поставить задачи исследования новых сорбционных материалов, которые по основным критериям их применимости являются перспективными. Процесс поглощения нефти сорбентом “DULROM ABSORB” (волокно бледно-желтого цвета состоящее из пучков нитевидных линейных структур длиной 15–20 мм и диаметром нити 0,005–0,006 мм., которое представляет собой волокнистую часть плодов дерева SUMAUMA, широко распространенного в Республике

Мозамбик) является сложным физико-химическим процессом и включает в себя такие явления, как собственно адсорбция, адгезия, капиллярные явления, а также могут наблюдаться чисто физические процессы осаждения сорбента в нефтепродукте и заполнение за счет этого свободного пространства поглотителя нефтепродуктом.

В связи с этим автор [34] предлагает использовать термин “поглощение нефти сорбентом” как интегральную характеристику используемого поглотителя-сорбента. Максимальная величина нефтепоглощения достигается тогда, когда толщина слоя диспергированного волокнистого сорбента, распределенного по поверхности разлива нефтепродукта, соизмерима с толщиной слоя разлива (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Максимальная поглощающая способность сорбента

Собираемый нефтепродукт	Толщина слоя, см	Количество нефтепродукта, г		Степень отжима нефтепродукта, %
		поглощенного	отжатого	
Сибирская нефть	4,1	43	37,8	90,5
Масло «NOVOIL»	1,7	60	52,6	91,3
Дизельное топливо	4,0	30,9	26,1	84,4
Автомобильный бензин	3,0	33	26,6	80,6

При моделировании процесса сорбции автор [34] считает, что наблюдаемое явление качественно подчиняется закону Жюрена, по которому высота подъема жидкости в капиллярных трубках в первом приближении обратно пропорциональна плотности жидкости. Скорости подъема различных нефтепродуктов в слой сорбента близки между собой, что позволяет выполнять нефтесобирающие маты толщиной 3–5 см, что делает их универсальными и позволяет собирать разнообразные нефтепродукты при помощи унифицированной конструкции мата.

В работе [34] проведено также сопоставление подъема нефтепродуктов в стеклянных трубках и в условных каналах между волокнами сорбента. Для рассмотренных условных каналов в слое сорбента были рассчитаны эквивалентные диаметры. Для условных каналов с плотной и свободной упаковкой волокон была рассчитана теоретическая высота подъема нефтепродук-

тов. Формы каналов между волокнами сорбентов при их плотной упаковке (1–3) и при свободной упаковке (4–6) с расстоянием между волокнами, равным их диаметру. Расчеты [34] показали, что максимальная высота подъема нефтепродуктов в 27 слое сорбента толщиной 6,8 см возможна в условиях капиллярного механизма всасывания нефтепродукта в слое со свободной упаковкой волокон сорбента, когда канал формируется из 3–6 волокон сорбента “DULROMABSORB”. По механизму удаления нефти различают сорбенты, для которых доминирует физическая поверхностная сорбция. Здесь сбор нефти происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента.

В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами (гидрофобностью и олеофильностью). Как показывают литературные данные [31, 23], такой механизм сбора нефти и нефтепродуктов реализуется для олеофильных порошковых и гранулированных материалов с закрытой пористой структурой и материалов, в которых поры по размеру недоступны для молекул удаляемого вещества. Характерным примером этого механизма является сбор нефти с помощью порошковой карбамидоформальдегидной смолы (размер частиц менее 1 мм), гранулированного полипропилена и пенополистирола. Поглощение нефти и нефтепродуктов гидрофобными порошковыми материалами не сводится только к поверхностной сорбции.

Этот процесс в реальных условиях доминирует при очистке поверхности водоемов от мономолекулярных пленок поллютанта. При контакте твердых олеофильных частиц с толстой пленкой нефти вокруг них образуются мицеллы, взаимодействующие между собой с образованием своеобразной сетчатой структуры. Это приводит к значительному увеличению вязкости суспензии в целом, и при больших концентрациях порошковых сорбентов в нефти наблюдается образование плотных конгломератов. В этом случае порошковые гидрофобные материалы играют роль веществ-сгустителей и приводят к уменьшению площади пятна нефти.

При больших концентрациях сыпучих материалов может происходить потопление нефтепродуктов, что из-за большого экологического риска недопустимо [19]. При использовании гранулированного материала с закрытой пористой структурой (например, гранулированный полистирол и полипропилен) размещение нефти возможно лишь между гранулами в слое сорбента за счет капиллярных сил и олеофильности. При достаточной толщине нефтяной пленки происходит эффективное внедрение нефти в зону порозности, но при контакте слоя с водой начинается также всасывание воды в пространство между гранулами несмотря на гидрофобность сорбента. Жидкость между гранулами удерживается за счет адгезии и капиллярных сил, поэтому в отстойниках под действием гравитации происходит частичное стекание из слоя поглотителя собранной нефти (до 90%) [19].

Другой вид нефтяных сорбентов – это материалы, для которых характерен процесс поглощения нефти и нефтепродуктов всем объемом. Эффективность нефтепоглощения зависит от химического сродства материала сорбента и поглощаемой жидкости и от структуры материала. Поглощение нефти протекает в результате начального быстрого смачивания поверхности сорбента нефтью. Затем нефть более медленно проникает в структуру материала, заполняя все пустоты под действием, в основном, капиллярных сил.

Такие волокнистые материалы представляют собой систему хаотично уложенных свободно распределенных в пространстве тонких нитей. Они, как правило, имеют пространственно неориентированную структуру, позволяющую загрязнениям контактировать с большой поверхностью в единицу времени. Типичными волокнистыми материалами для сбора нефти являются вата, войлок, ткани, синтепон, текстильный горошек, базальтовое волокно и др. В процессе поглощения нефти волокна сорбентов способны раздвигаться, создавая специфическую структуру сорбент – НП, которая после сбора начинает постепенно сжиматься под действием силы тяжести и отцеживать до 20–25% собранного нефтепродукта [18, 96].

Необходимо отметить, что для волокнистых поглотителей характерно наличие периода нестационарного состояния структуры материала, в течение которого происходит увеличение объема сорбента от минимального значения при сжатии до максимальной величины при упругом расширении структуры материала. Если сорбент, не обладающий селективностью к нефти, попадает в период нестационарного состояния структуры на зеркало воды с пленкой нефти, то восстанавливающаяся структура начинает одинаково интенсивно поглощать нефть и воду. Это явление препятствует использованию таких материалов в механизированных устройствах для сбора нефти [31, 18, 63]. В работе [76] рассматриваются новые углеродсодержащие сорбирующие нефть материалы на основе интеркалированного терморасширенного графита, его модификации СТГ (ТУ 2161-001-05015070-97) (сорбент терморасширенный графит), УСВР (ТУ 2166-002-18397015-00) (углеродная смесь высокой реакционной способности) и процесс сорбции этими материалами. Такие сорбенты иногда называют еще и пенографитом. Пенографит является хорошо изученным материалом, применяемым в промышленности и технике. Получают его очень быстрым нагреванием (термоудар) соединений внедрения в графит (СВГ) различной природы. После термоудара образуется продукт, состоящий из червеобразных частиц углерода, так называемый своеобразный «черный снег». Исследованные авторами [76] пенографиты представляют собой червеобразные искривленные гранулы. Тонкие листочки графита ~0,1 мкм образуют сложную открытую ячеистую микроструктуру с размерами пор 1–20 мкм. В сечении поры имеют полигональную изометрическую или слабоудлиненную форму. Сорбция нефти и нефтепродуктов различными сорбентами существенно зависит не только от плотности самого сорбента и вязкости нефти, но и от времени насыщения. Сорбенты УСВР и СТГ насыщаются нефтью за 10с (быстрая реакция при контакте их с нефтью), в дальнейшем происходит медленное заполнение пространства между порами в капиллярной структуре сорбентов в течение 120 мин.

Результаты исследований [76] показывают, что коэффициент сорбции сорбентов СТГ и УСВР, зависящий от вязкости и от времени сорбции, составляет 50-60. Существенным недостатком таких сорбентов является невозможность их вторичного использования и утилизация вместе с поглощенной ими нефтью. В работе [80] авторами рассматривается процесс сорбции волокнистым сорбентом на основе штапельного полиэтилентерефталатного волокна, где 30 сорбент представлен в виде множества изогнутых близкорасположенных элементарных волокон, образующих между собой систему капилляров.

Процесс сорбции представляется следующим образом: пучки элементарных волокон различной длины и различного диаметра опускаются в сосуд с нефтью и водой, принудительно затопляются в эту среду, волокна начинают подниматься на поверхность и по изогнутым близкорасположенным элементарным волокнам постепенно начинает подниматься нефть на определенную высоту  $h$ , а вода, имея меньшую вязкость стекать обратно, нефть, поднимаясь, начинает заполнять пространства между изогнутыми волокнами, тем самым собирая нефть.

Исследования показали, что такие материалы хорошо впитывают нефть и нефтепродукты, разлитые на поверхности воды. Коэффициент сорбции находится в пределах от 5 до 20 в зависимости от среднего диаметра волокон и свойств сорбируемых нефтепродуктов. Таким образом, в результате анализа явлений, объясняющих физическую картину процесса сорбции нефтепродуктов, установлено следующее: - наибольший интерес среди известных типов сорбентов, применяемых для сбора разлитых нефтепродуктов и очистки сточных вод предприятий, химических и нефтеперерабатывающих отраслей промышленности, представляют волокнистые сорбенты; - процесс сорбции такими материалами наиболее эффективен, они имеют наибольшее значение коэффициента сорбции, кроме того, имеют более широкий спектр применения и наиболее высокие потребительские свойства.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Метод получения полимерных композиций**

Процесс получения полимерных композиций состоял из двух этапов: а) приготовление суспензий различной концентрации; б) сушка.

Для приготовления суспензий из исходных веществ целлюлозы и диоксида кремния был приготовлен ряд суспензий с различным мольным соотношением исходных компонентов. Целлюлозу смешивали с диоксидом кремния до однородной массы в стеклянном стакане, затем в каждый образец добавляли воду и перемешивали в течении 2 ч до образования гель-массы. Все образцы помещали в морозильную камеру при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$  и сушили в сушильном шкафу при температуре  $140^{\circ}\text{C}$  в течении 2 ч.

### **2.2 Сканирующий электронный микроскоп (SEM)**

Исследование структуры аэрогеля проводилось на растровом электронном микроскопе *Quanta 200 i 3D FE*.

Основными частями сканирующего электронного микроскопа являются система линз, электронная пушка, коллектор электронов, электронно-лучевые трубки (ЭЛТ) для наблюдения и съёмки и связанная с ними система электроники (рисунок 4).

Принцип работы SEM заключается в следующем. Тонкий электронный зонд (электронный пучок) направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит как от природы образца (в меньшей степени), так



и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта возможно получить карту рельефа проанализированной зоны.

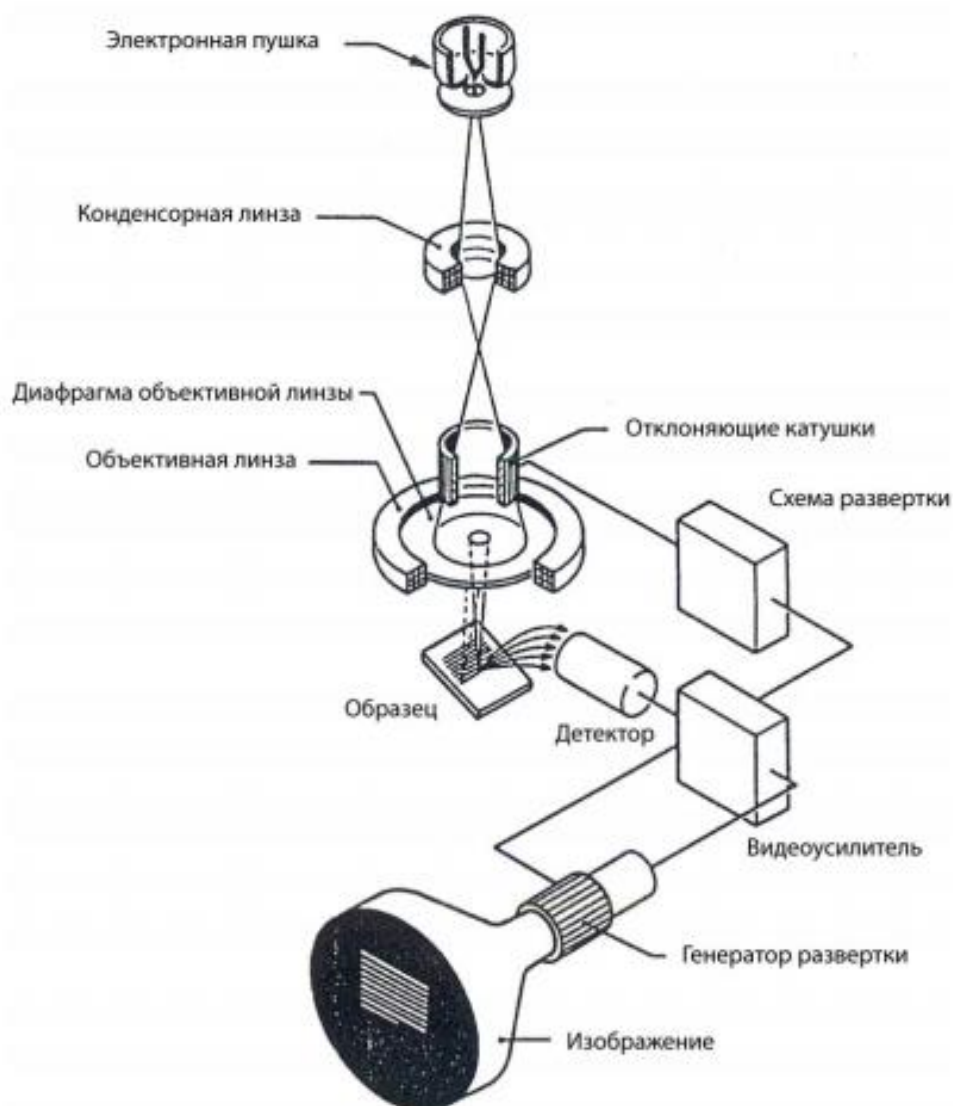


Рисунок 4 – Схема SEM

Электроны зонда (пучка) взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) ит.д. Эти сигналы являются носителями информации о топографии и материале образца. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в SEM как дополнительные источники информации.

## 2.3 Рентгенофазовый анализ

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения кристаллических веществ является рентгенография. Рентгенография делится на 2 типа:

1. рентгеноструктурный анализ (РСТА);
2. рентгенофазовый анализ (РФА).

Первый метод является наиболее общим и информативным и позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов и т.д.). Объектом исследования в РСТА является монокристалл. Второй метод позволяет идентифицировать вещество и определить некоторые параметры кристаллической структуры. Объектами исследования РФА являются поликристаллические образцы.

Для фазовой идентификации полученных веществ, а также для проведения структурных исследований, использовали метод порошковой рентгенографии, являющийся основным методом фазового анализа. Используя метод порошка, также можно определить линейные или угловые параметры кристаллической решетки [105].

Для индирования вещества применялся рентгеновский дифрактометр фирмы *IMPYREANPANalyticalBW* (Голландия). Схема дифрактометра приведена на рисунке 5. Полупроводниковый детектор марки PIXcel 3D, работающий в режиме линейного сканирования (перед детектором установлен никелевый фильтр). Излучение медного анода происходило при длине волны  $\lambda$  равной 1,5418 Å. Оптика первичного пучка – программируемая щель Соллера. Рентгенограммы образцов записывали на данном дифрактометре с шагом сканирования  $0,0263^\circ$  в интервале  $2\Theta$  от 10 до  $150^\circ$ . Погрешность определения угла –  $0,001 \text{ Å}$ . Вещества описывались с помощью программного обеспечения *HighScorePlus*. Качественный анализ проводили сравнением карточек по базе ICDDPDF-2. Полуколичественный анализ проводили с помощью метода корундовых чисел.

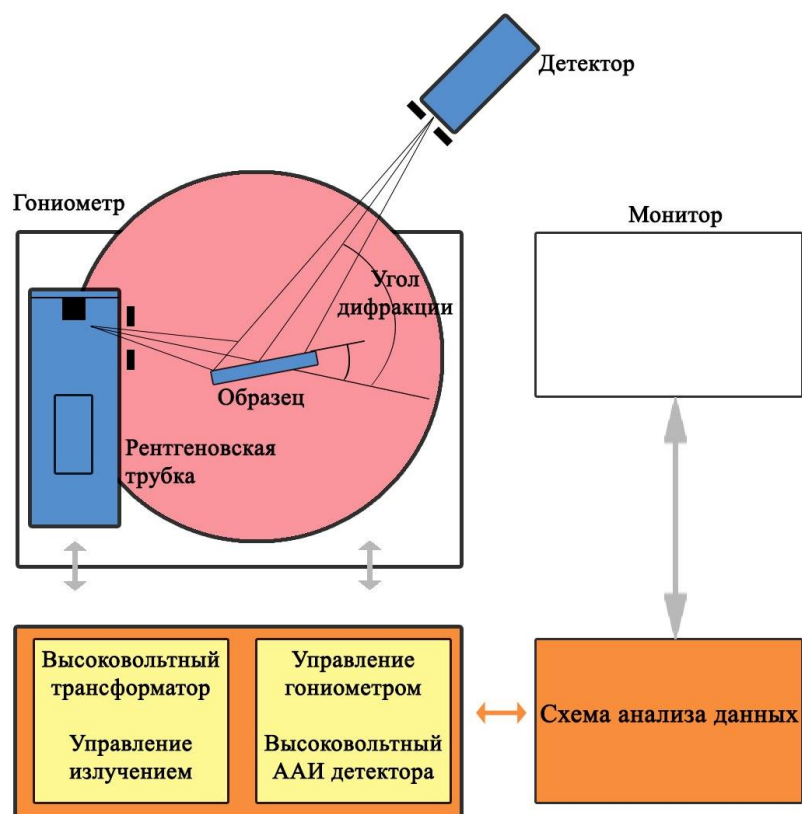


Рисунок 5 – Схема порошкового дифрактометра IMPYREAN PANalytical BW

## 2.4 Метод эталонной порометрии

Для определения пористости образцов аэрогелей методом эталонной порометрии использовали поромер *Standard Porosimeter 3.2*, внешний вид которого приведен на рисунке 6.



Рисунок 6 – Внешний вид поромера *Standard Porosimeter 3.2*

Метод основан на законах капиллярного равновесия. Если известна порометрическая кривая, или порограмма, для одного тела (эталоны), то можно получить порограмму для неизвестного образца за счет сравнения количества жидкости в образце и в эталоне в условии капиллярного равновесия, достигаемого плотным контактом этих двух пористых тел друг с другом. МЭП измеряет зависимость равновесного объема смачивающей жидкости в образце ( $V$ ) как функцию объема жидкости в стандарте. Количество жидкости в образцах определяется взвешиванием.

Сущность измерения пористости методом эталонной порометрии заключается в том, что в комплекте образцов в условиях капиллярного равновесия заполнение или освобождение от жидкости порового объема происходит в зависимости от величины капиллярного давления поры:

$$P \cdot r = 2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

где  $P$  – капиллярное давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\theta$  – краевой угол смачивания поверхности тела жидкостью;  $r$  – радиус поры.

В комплекте образцов один является эталонным с известной кривой распределения пор по размерам. Сущность метода эталонной порометрии состоит в том, что по мере изменения общего объема жидкости в комплекте пористых тел определяется зависимость объема рабочей жидкости в порах исследуемого образца от объема жидкости в порах эталона. По известной порометрической кривой эталона можно рассчитать кривую распределения пор по размерам для исследуемого образца. Преимущества эталонной порометрии перед ртутной заключаются в отсутствии искажений при измерениях мягких, механически непрочных и амальгирующих пористых тел, а также в возможности многократных измерений структуры пор одних и тех же образцов. На основе метода эталонной порометрии разработан более точный метод определения общей пористости, отличающийся от известных методов способом пропитки пор образца смачивающей жидкостью.

Основная погрешность известных методов определения пористости связана с наличием избытка жидкости, находящейся на поверхности образца,

или с недостатком жидкости в порах образца, который часто имеет место при попытках снять поверхностную пленку. По новому способу исследуемый образец приводят в контакт со вспомогательным более крупнопористым образцом, у которого объем крупных пор превышает объем исследуемого образца. Затем оба образца пропитывают под вакуумом смачивающей жидкостью, объем которой должен быть больше объема исследуемого образца  $V_{обр}$ , и, следовательно, заведомо больше объема его пор, но меньше объема пор во вспомогательном образце.

## **2.6 Исследование сорбционной способности полимерных композиций на основе целлюлозы и диоксида кремния по отношению к воде**

Исследования проводятся в лабораторных условиях при температуре воздуха от 20 до 22°C. При исследовании используются образцы массой от 0,002 до 0,05 г. В качестве сорбируемого материала используется вода. Для взвешивания образцов сорбента используются лабораторные весы с ценой деления 0,001г. Продолжительность контакта сорбента с водой определяется секундомером с погрешностью не более 1с. В качестве лабораторной посуды используются стеклянные стаканы емкостью 0,2л.

Намечена следующая последовательность выполняемых действий при исследовании процесса сорбции. В емкость с водой поместить предварительно взвешенный аэрогель массой  $m_{в} = 0,001 \dots 0,01$  г и включить секундомер. Через 5 минут аккуратно пинцетом удалить из емкости аэрогель, одновременно остановив секундомер, дать стечь воде, взвесить его, определив массу поглощенной воды  $m$  как разность между массой материала после опыта и перед его началом. Затем этот же аэрогель повторно поместить в емкость с водой, включить секундомер и выдерживать 5 мин, а затем повторить процедуру взвешивания. Этот процесс повторять, пока общее время аэрогеля в емкости не составит 60 минут, при этом наблюдать, как ведет себя материал.

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 Получение полимерных композиций

Для получения аэрогелей из диоксида кремния и целлюлозы были приготовлены 9 суспензий с различным соотношением компонентов (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Соотношение SiO<sub>2</sub> / ГПМЦ

№ образца	Мольное соотношение ГПМЦ :SiO <sub>2</sub>	Масса SiO <sub>2</sub> , г	Масса ГПМЦ, г
1	9:1	0,0023	0,1074
2	8:2	0,0052	0,1009
3	7:3	0,0083	0,1009
4	6:4	0,0132	0,1009
5	5:5	0,0200	0,1010
6	4:6	0,0305	0,1006
7	3:7	0,0508	0,1000
8	2:8	0,0803	0,1005
9	1:9	0,1807	0,1004

Смешивали целлюлозу с диоксидом кремния до получения однородной массы. Затем в каждый образец наливали по 10 мл воды до получения геля.

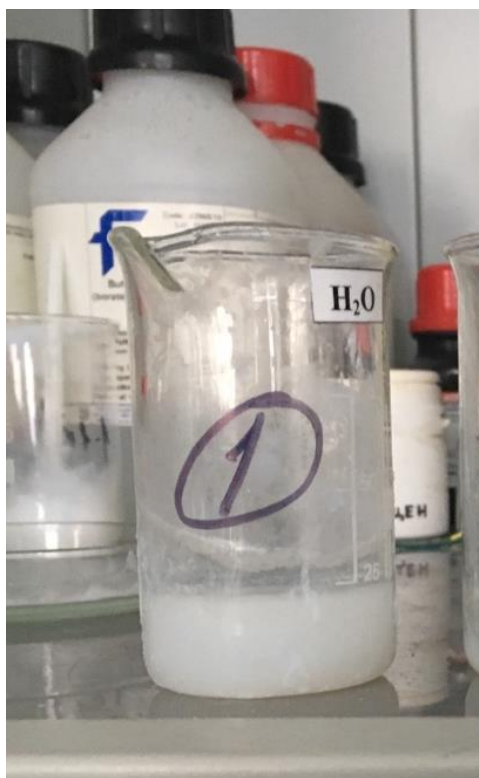


Рисунок 7 – Гель, полученный золь-гель методом из SiO<sub>2</sub> и целлюлозы

Данные образцы перемешивали в течении 2 ч. Затем помещали в морозильную камеру при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$  и сушили в сушильном шкафу.

Внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 8.

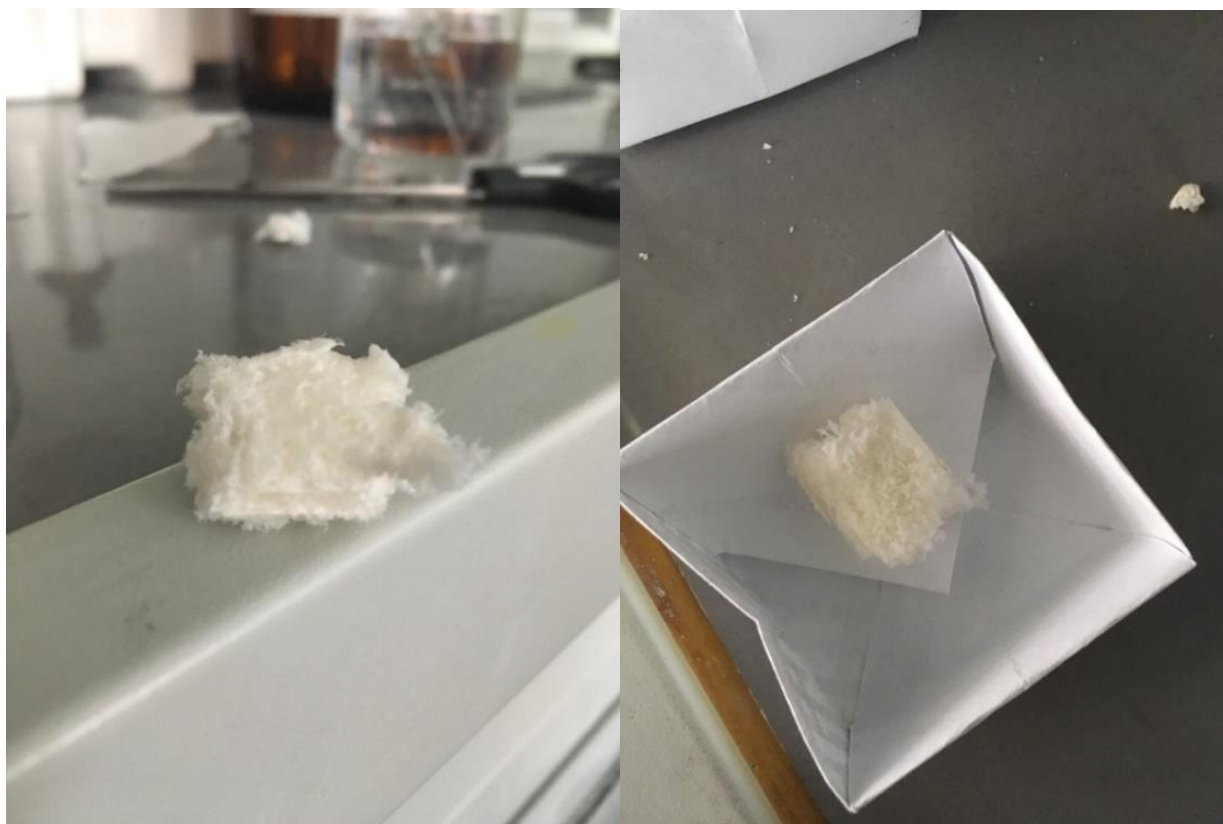


Рисунок 8 – Внешний вид полученных образцов

### **3.2 Рентгенофазовый анализ полученных образцов**

Для образцов 5 и 9 с использованием метода рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав. Полученные рентгенограммы представлены на рисунке 9.

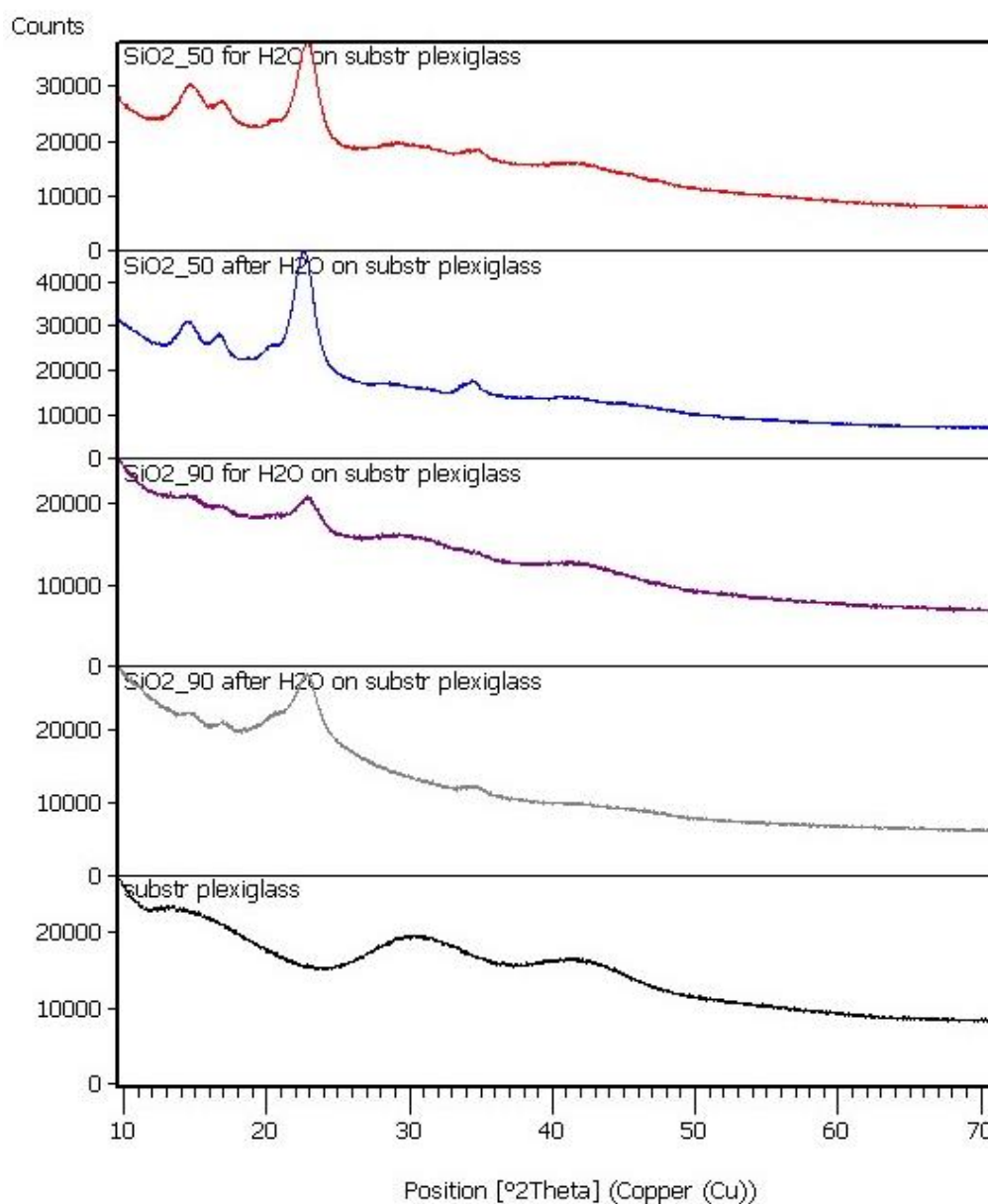


Рисунок 9 – Рентгенограммы образцов, где **красная кривая** – образец №5 до добавления воды; **синяя кривая** – образец №5 после добавления воды; **фиолетовая кривая** – образец №9 до добавления воды; **серая кривая** – образец №9 после добавления воды; **черная кривая** – подложка из оргстекла

Стандартные линии на полученных рентгенограммах соответствуют эталону рентгенограммы целлюлозы в модификации  $\beta$  (рисунок 10). Кристаллическая решетка моноклинная, но искажена. Такой вывод основан на том, что линии на полученных рентгенограммах «размыты». Подложка из оргстекла также влияет на качество полученных рентгенограмм.



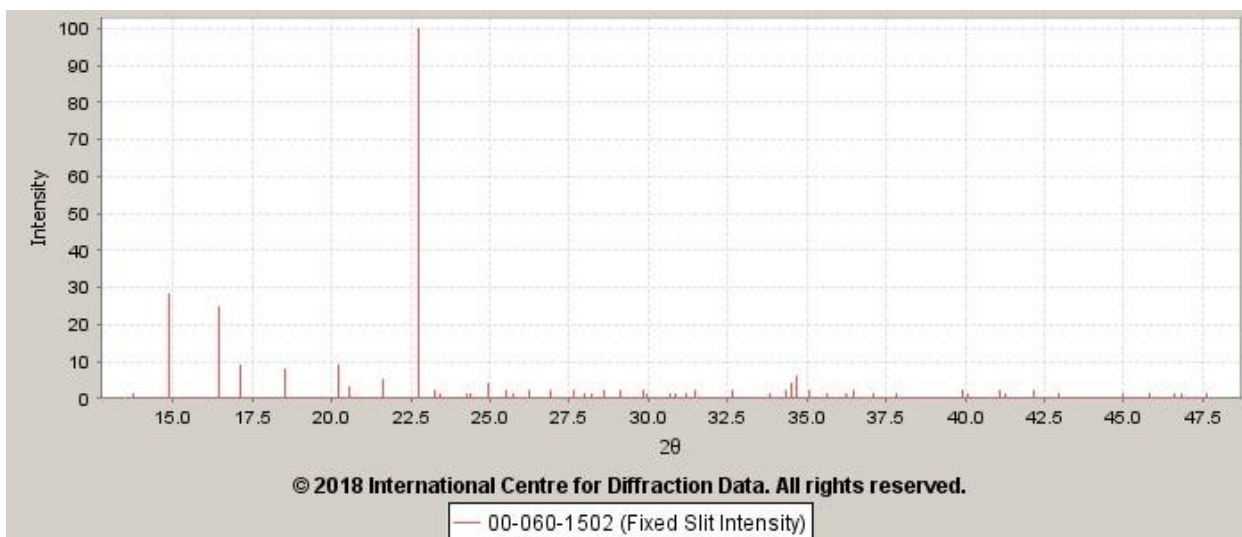


Рисунок 10 – Эталонная рентгенограмма  $\beta$ -целлюлозы

Исходя из того, что характерные линии эталона мы наблюдаем и на полученных рентгенограммах, а именно, при углах ( $^{\circ}2\theta$ ) = 15; 22,5; 35, можно говорить о том, что фаза целлюлозы индексирована. Такую закономерность наблюдаем для образцов и после добавления воды, что означает, что вещества идентичны, существенных изменений в структуре нет. При этом изменение интенсивности пиков для образцов до и после добавления воды можно объяснить следующим образом. Рентгенограммы образцов «до» имеют менее выраженную интенсивность, чем рентгенограммы образцов «после», поскольку волокна целлюлозы равномерно смешены с частицами диоксида кремния. После же добавления к образцам воды, волокна целлюлозы «разбухают». Молекулы воды не реагируют с компонентами материала, что доказывает «не изменившаяся» рентгенограмма, а лишь наполняют поры. Данный факт особенно хорошо подтверждается на примере образца №9, где заведомо известно о преобладании содержания диоксида кремния. Так, на рентгенограмме образца №9 до воды, стандартная линия при угле ( $^{\circ}2\theta$ ) = 35, практически отсутствует. На рентгенограмме образца №9 уже после добавления воды появляется стандартная линия при угле ( $^{\circ}2\theta$ ) = 35, что говорит о присутствии фазы  $\beta$ -целлюлозы.

### 3.3 Размер пор полученных образцов

Для определения размера пор полученных образцов использовали метод эталонной порометрии. Анализ проводили для образца №9.

На рисунках 11 и 12 приведены измеренные данные, представленные в виде графиков интегрального и дифференциального распределения удельного объема пор по их радиусу.

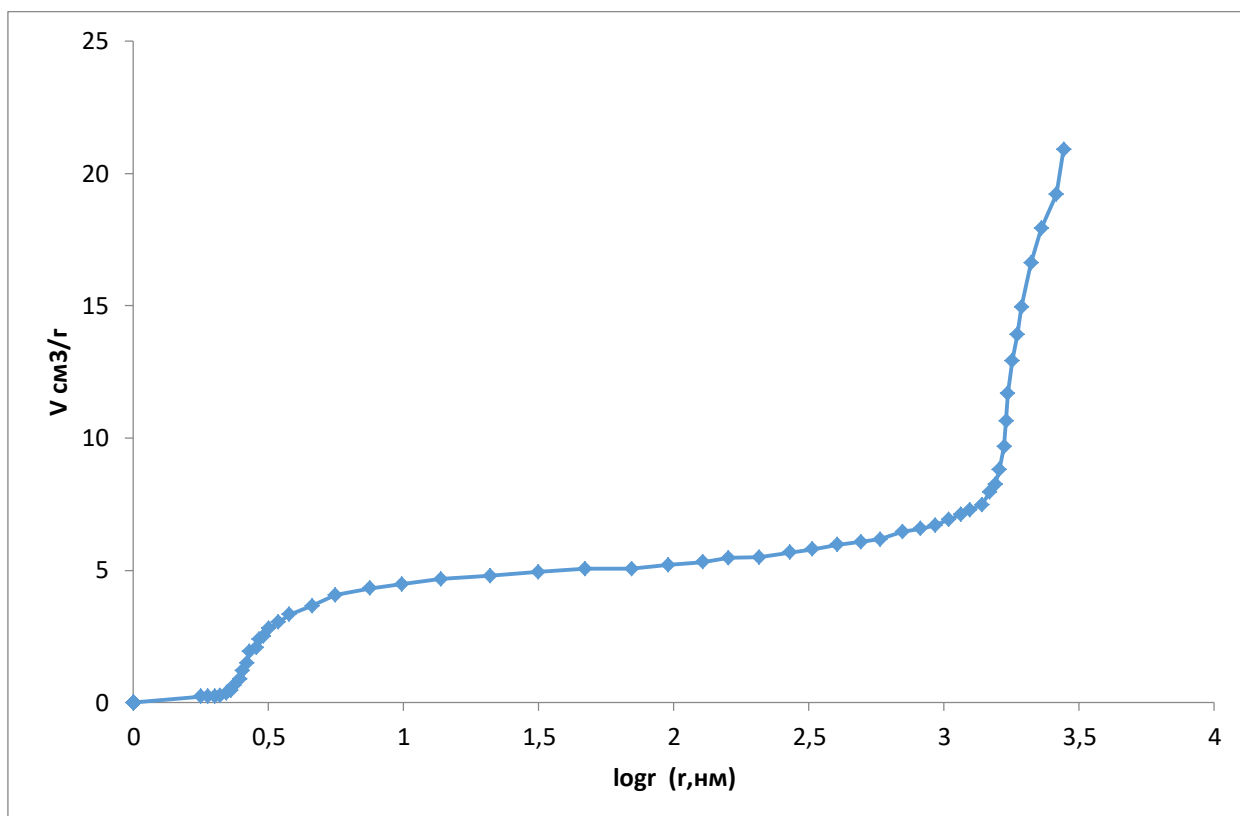


Рисунок 11 – График зависимости интегрального распределения удельного ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) объема пор от радиуса для образца №9 (без добавления воды)

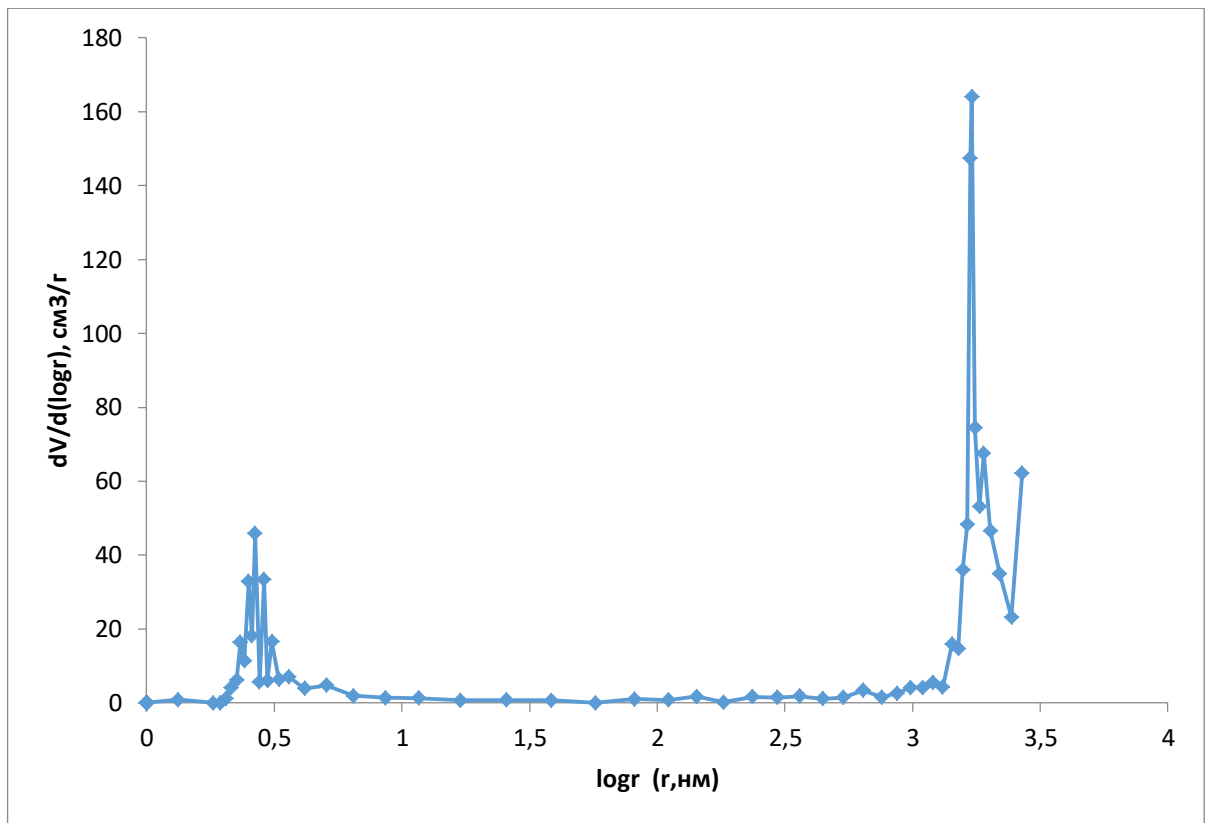


Рисунок 12 – График зависимости дифференциального распределения удельного ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) объема пор от радиуса для образца №9 (без добавления воды)

Таким образом, из приведенного графика дифференциальной зависимости, вычисляя логарифм от значения «пиков», получаем средний размер пор в образце №9.

- 1)  $r_{\text{пор}} = 2,65687 \text{ нм}$ ;
- 2)  $r_{\text{пор}} = 1698,24 \text{ нм} = 1,69824 \text{ мкм}$ .

Отсюда следует, что средний размер пор в образце №9 составляет 5,4 нм по диаметру. Мы предполагаем, что второй пик, который составляет 3,39648 мкм по диаметру – это расстояние между частицами образца, так как для анализа требовалось измельчить материал. Но можно с уверенностью сказать, что размер полученного первого пика – это размер пор.

Удельный объем пор – объем пор, которые занимают образец на  $1 \text{ см}^3$ . Как видно из рисунка 11, радиус пор  $\text{logr} = 0,5 \text{ нм}$ , удельный объем поры  $V_{\text{уд}} = 2,8 \text{ см}^3/\text{г}$ .

При среднем диаметре пор  $d = 5,4$  нм, объем одной поры равен  $V_{1 \text{ поры}} = 46,35 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ :

$$V_{1 \text{ поры}} = \frac{3}{4} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 46,35 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$

Количество пор, занимаемых данным объемом, равно:

$$N = \frac{V_{\text{уд}}}{V_{1 \text{ поры}}} = \frac{2,8 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}}{46,35 \cdot 10^{-21} \frac{\text{см}^3}{\text{г}}} = 0,0604 \cdot 10^{21} \cong 6 \cdot 10^{19}$$

Зная, что аппроксимация пор в виде сфер, можно рассчитать площадь поверхности 1 поры ( $S_{1 \text{ поры}}$ ):

$$S_{1 \text{ поры}} = 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 91,56 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$$

Зная площадь 1 поры и количество пор, занимаемых данным объемом, мы можем рассчитать площадь всех пор, то есть удельную площадь пор  $S_{\text{уд}}$ :

$$S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^{19} \cdot 91,56 \cdot 10^{-14} \cong 5,49 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

Таким образом, в 1 грамме вещества удельная поверхность пор составляет  $5,49 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ .

Таблица 3.2 – Параметры пористости композиционного материала № 9

Характеристики			
$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	Объем одной поры ( $V_{1 \text{ поры}}$ ), $\text{см}^3$	Количество пор (N)
$5,49 \cdot 10^3$	5,4	$46,35 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{19}$

### 3.4 Гидрофильные свойства полученных образцов

В литературных источниках присутствует много упоминаний о проявляемых гидрофильных свойствах аэрогелей [65, 87, 101].

С целью установить, какой из образцов впитывает наибольшее количество воды, провели ряд экспериментов. Каждый образец был взвешен на электронных аналитических весах до и после добавления воды (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Гидрофильные свойства аэрогеля

№ образца	Масса образца до добавления воды ( $m_1$ ), г	Масса образца после добавления воды ( $m_2$ ), г	$\Delta m$ Отношение $m_2/m_1$
1	0,0033	0,0991	19
2	0,0058	0,1694	20
3	0,0050	0,1678	25
4	0,0087	0,2184	23
5	0,0063	0,2128	27
6	0,0081	0,2686	33
7	0,0153	0,3095	34
8	0,0113	0,2841	59
9	0,0153	0,2426	60

Увеличение концентрации  $\text{SiO}_2$  приводит к уменьшению способности сорбировать воду, что хорошо согласуется с ранее полученными данными по пористости. Чем меньше диаметр пор, тем выше скорость сорбции воды в результате капиллярных сил.

## ВЫВОДЫ

1С использованием золь-гель метода получены композиты на основе  $\text{SiO}_2$  и целлюлозы. На основе полученных композитных аэрогелей разработан метод получения аэрогелей с различным соотношением  $\text{SiO}_2$  и целлюлозы.

2С использованием физико-химических методов проанализированы фазовые состояния, морфология, элементный анализ, а также экспериментально получены данные по пористости материала. Показано, что увеличение содержания диоксида кремния приводит к увеличению среднего размера пор.

3 Изучены гидрофильные свойства полученных композиционных аэрогелей. Показана их высокая адсорбционная способность к воде.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Смирнов Б. М. Аэрогели / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152. – С. 133–157.
- 2 Alain C. Pierre. Chemistry of Aerogels and Their Applications / C. Pierre. Alain, M. Pajonk. Gerard. // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102. – P. 4243–4265.
- 3 Fricke J. Aerogels / J. Fricke. // Springer Proceedings in Physics. – 1986. – Vol.6 – P. 205.
- 4 Woignier T. Sintered silica aerogel: a host matrix for long life nuclear wastes / T. Woignier, J. Reynes, J. Phalippou, J. L. Dussossoy, N. Jacquet-Francillon // Journal Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 225. – P. 353–357.
- 5 Pierre A. C. Chemistry of aerogels and their applications. / A. C. Pierre, G. M. Pajonk. // Chemical Reviews – 2002. – Vol. 102, №11. – P. 4243–4266.
- 6 Teichner S.J. Inorganic oxide aerogels / S. J. Teichner. // Advances I Colloid and Interface Science. – 1976. – Vol.5. – P. 245.
- 7 Astier M. Preparation of Catalysts / M. Astier, B. Delmon. // Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam: Elsevier, 1976. – P. 315–327.
- 8 Brinker C. J. Sol-gel science / C. J. Brinker // The physics and chemistry of sol-gel processing. – 1990. – P. 57.
- 9 Schmidt M. Applications for silica aerogel products / M. Schmidt, F. Schwertfeger. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 225, № 1–3. – P. 364–368.
- 10 Woignier T. Sol-gel derived porous silica films / T. Woignier, J. Phalippou, J. Zarzucki. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 63. – P. 117.
- 11 Venkateswara Rao A. Influence of gel aging and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$  molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at

atmospheric pressure / Rao A. Venkateswara, Rao A. Parvathy, M. M. Kulkarni // *Journal Non-Crystalline Solids.*– 2004. – Vol. 350. – P. 224–229.

12 Hwang S. W. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying / S. W. Hwang, H. H. Jung, S. H. Hyun, Y. S. Ahn. // *Journal Sol-Gel Science and Technology.* – 2007. – Vol. 41. – P. 139–146.

13 Nicolaon G. A. New preparation process for silica xerogels and aerogels, and their textural properties. / G. A. Nicolan, S. J. Teichner. // *Bulletin De La Societe Chimique De France.* – 1968. – Vol. 5. – P. 1900–1906.

14 Nakanishi K. Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC. / K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka. // *Journal Sol – Gel Science and Technology.*– 1998. – Vol. 13 – P. 163–169.

15 De la Rosa-Fox N. Structural study of silica sonogels / N. De la Rosa-Fox, L. Esquivias, A. F. Craievich, J. Zarzycki. // *Journal Non-Crystalline Solids* - 1990. – Vol. 121. – P. 211–215.

16 Vollet D. R. Structural characteristics of silica sonogels prepared with different proportions of TEOS and TMOS. / D. R. Vollet, L. M. Nunes, D. A. Donatti, A. Ibanez Ruiz, H. Maceti. // *Journal Non-Crystalline Solids.*– 2008. – Vol. 354. – P. 1467–1474.

17 Livage J. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. Prog. / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. // *Solid State Chemistry.*– 1998. – Vol. 18. – P. 259–341.

18 Venkateswara Rao A. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels / A. Rao Venkateswara, D. Haranath // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1996. – Vol. 30. – P. 267–273.

19 Nicolaon G. A. Preparation of silica aerogels from methyl orthosilicate in alcoholic medium, and their properties. / G. A. Nicolaon, S. J. Teichner. // *Bulletin De La Societe Chimique De France* – 1968. – Vol. 12. – P. 1906–1911.

20 Soleimani D. A. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization / D. A. Soleimani, M. H. Abbasi // *Journal of Mechanical Working Technology* – 2008. – Vol. 199. – P. 10–26.



21Einarsrud M. A. Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes / M. A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G. M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, P. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle. // *Journal Non-Crystalline Solids* – 2001. – Vol. 285. – P. 1–7.

22 Zhou B. Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane. / B. Zhou, J. Shen, W. Yuehua, G. Wu, X. Ni. // *Materials Science and Engineering:C*– 2007. – Vol.27. – P. 1291–1294.

23VenkastewaraRao A. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor / A. RaoVenkateswara, S. D. Bhagat, H. Hirashima, G. M. Pajonk // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 300. – P. 279–285.

24Moner-Girona M. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents / M. Moner-Girona, A. Roig, E. Molins // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2003. – Vol.26 – P. 645–649.

25Mezza P. Sol-gel derived porous silica films / P. Mezza, J. Phalippou, R. Sempere // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1996. – Vol. 243. – P. 75–79.

26Dieudonne P. Transformation of nanostructure of silica gels during drying / P. Dieudonne, A. HafidiAlaoui, P. Delord, J. Phalippou // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 262. – P. 155–161.

27Suh D. J. Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{NH}_4\text{F}$  catalyzed sol-gel process / D. J. Suh, T. J. Park, J. H. Sonn, J. C. Lim // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – Vol. 18. – P. 1473–1475.

28 Deng Z. Physical Properties of Silica Aerogels Prepared with Polyethoxydisiloxane / Z. Deng, J. Wang, J. Wei, J. Shen, B. Zhou, L. Chen // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.– 2000. – Vol. 19. – P. 677–680.

29Boonstra A. H. The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step  $\text{SiO}_2$  sol-gel process / A. H. Boonstra, T. N. Bernards // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 105. – P. 207–213.

30Kocon L. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying / L. Kocon, F. Despetis, J. Phalippou // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 225. – P. 96–100.

31Begag R. Synthesis and properties of some monolithic silica carbogels produced from polyethoxydisiloxanes dissolved in ethylacetoacetate and acid catalysis / R. Begag, G. M. Pajonk, E. Elaloui, B. Chevalier // *Materials Chemistry and Physics*. – 1999. – Vol. 58. – P. 256–263.

32 Dai S. Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents / S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, C. E. Barnes // *Chemical Communications*. – 2000. – P. 243–244.

33Karout A. Influence of ionic liquids on the texture of silica aerogels / A. Karout, A. C. Pierre // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. – Vol. 49. – P. 364–372.

34Karout A. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids / A. Karout, A. C. Pierre // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – P. 2900–2909.

35Migliorini M. V. Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids / M. V. Migliorini, R. K. Donato, M. A. Benvegna, H. S. Schrekker // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. – Vol. 49. – P. 71–77.

36 Haereid S. Thermal and temporal aging of two steps acid-base catalyzed silica gels in water/ethanol solutions / S. Haereid, E. Nilsen, V. Ranum, M. A. Einarsrud // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8 – P. 153–157.

37Einarsrud M. A. Structural development of silica gels aged in TEOS / M. A. Einarsrud, M. B. Kirkedelen, E. Nilsen, K. Mortensen, J. Samseth // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 231. – P. 10–16.

38Smitha S. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels / S. Smitha, P. Shajesh,

P.R. Aravind, S. Rajesh Kumar, P. Krishna Pillai, K. G. Warriar // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – Vol. 91. – P. 286–292.

39 Estella J. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels / J. Estella, J. C. Echeverria, M. Laguna, J. J. Garrido // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – Vol. 102. – P. 274–282.

40 Strøm R. A. Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation / R. A. Strøm, Y. Masmoudi, A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, B. Chevalier, M. A. Einarsrud // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2007. – Vol. 41. – P. 291–298.

41 Einarsrud M. A. Preparation and properties of monolithic silica xerogels from TEOS-based alcogels aged in silane solutions / M. A. Einarsrud, M. Dahle, S. Lima, S. Hæreid // *Journal Non-Crystalline Solids.* – 1995. – Vol. 186. – P. 96–103.

42 Reichenauer G. Thermal aging of silica gels in water / G. Reichenauer // *Journal Non-Crystalline Solids.* – 2004. – Vol. 350. – P. 189–195.

43 Pajonk G. M. Drying methods preserving the textural properties of gels / G. M. Pajonk // *Revue de Physique Appliquée.* – 1989. – Vol. 24(C4). – P. 13–22.

44 Bisson A., Rigacci A., Lecomte D., Rodier E., Achard P. Drying of silica gels to obtain aerogels : phenomenology and basic techniques, *Progress in Drying Technologies.* – 2003. – Vol. 4. – P. 593 – 628.

45 Egeber E. D. Freeze-drying of silica gels prepared from siliciumethoxide / E. D. Egeber, J. Engel // *Revue de Physique Appliquée.* – 1989. – Vol. 24(C4). – P. 23–28.

46 Schwertfeger F. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying / F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt // *Journal Non-Crystalline Solids.* – 1998. – Vol. 225. – P. 24–29.

47 Allie' C. Multigram scale synthesis and characterization of low-density silica xerogels / C. Allie', N. Tcherkassova, F. Ferrauche, S. Lambert, B. Heinrich, R. Pirard, J. P. Pirard // *Journal Non-Crystalline Solids.* – 2006. – Vol. 352. – P. 2763–2771.

48 Akimov Y. K. Fields of application of aerogels / Y.K. Akimov // Instruments and Experimental Techniques. – 2003.– V. 46, №3. – P. 287–299.

49 Estella J. Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels / J. Estella, J. C. Echeverria, M. Laguna, J. J. Garrido // Journal of Porous Materials. – 2008.– V. 15, № 6. – P. 705–713

50 Fenech J. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel / J. Fenech, C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabe // Ceramics International. – 2009.– V. 35, № 8. – P. 3427–3433.

51 SoleimaniDorcheh A. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization / A. SoleimaniDorcheh, M. H. Abbasi // Journal of Materials Processing Technology. – 2008.– Vol. 199, №1–3. – P. 10–26.

52 Glenn G. M. Encapsulation of Plant Oils in Porous Starch Microspheres / G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, D. F. Woods, B. Chiou, W. Orts, S. H. Imam // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2010.– V. 58, №7. – P. 4180–4184.

53 Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. The properties of gases and liquids. – New York: McGraw-Hill, 2001. – P. 351–397.

54 Zhang Y. Effect of Preparation Condition on Pore Structure of SiO<sub>2</sub>-Aerogel / Y. Zhang, J. X. Cao, D. P. Nie, C. W. Yang, X. Chen, L. Zhao, Y. Y. Liu // Rare Metal Materials and Engineering. – 2009.– Vol. 38. – P. 350–353.

55 Tajiri K. Effects of Supercritical Drying Media on Structure and Properties of Silica Aerogel / K. Tajiri, K. Igarashi, T. Nishio // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995.– Vol. 186. – P. 83–87.

56 Garcia-Gonzalez C. A. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties / C. A. Garcia-Gonzalez, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova // Journal of Supercritical Fluids. – 2012.– Vol. 66. – P. 297–306.

57 Scherer G. W. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: I. Theory / G. W. Scherer // Journal of Sol-Gel Science and Technology/ – 1994. – Vol. 3. – P. 127–139.

58 Woignier T. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: II. Silica gels / T. Woignier, G. W. Scherer // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* / – 1994. – Vol. 3. – P. 141–150.

59 Ayrál A. Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry / A. Ayrál, A. Phalippou, T. Woignier // *Journal of Materials Science*. – 1992. – Vol. 27. – P. 1166–1170.

60 Parvathy Rao A. Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels / A. Parvathy Rao, G. M. Pajonk, A. Venkateswara Rao // *Journal of Materials Science*. – 2005. Vol. 40. – P. 3481–3489.

61 Hafidi Alaoui A. Room Temperature Densification of Aerogel by Isostatic Compression / A. Hafidi Alaoui, T. Woignier, J. Phalippou, G. W. Scherer // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1998. – Vol. 13. – P. 365–369.

62 Platzer W. J. Bulk and surface light scattering from transparent silica aerogel / W. J. Platzer, M. Bergkvist // *Solar Energy Mater Solar Cells* / – 1993. – Vol. 31. – P. 243–251.

63 Venkateswara Rao A. Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method / A. Venkateswara Rao, E. Nilsen, M.A. Einarsrud // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 296. – P. 165–171.

64 Venkateswara Rao A. Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels / A. Venkateswara Rao, N. D. Hegde, H. Hirashima // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 305. – P. 124–132.

65 Venkateswara Rao A. Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type  $R_nSiX_{4-n}$  / A. Venkateswara Rao, G. M. Pajonk, S. D. Bhagat, P. Barboux // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 350. – P. 216–223.

66 Parvathy Rao A. Hydrophobic and Physical Properties of the Two Step Processed Ambient Pressure Dried Silica Aerogels with Various Exchanging Sol-

vents / A. ParvathyRao, G. M. Pajonk // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2005. – Vol. 36. – P. 285–292.

67 ParvathyRao A. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents / A. ParvathyRao, G. M. Pajonk // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – P. 6032–6040.

68 Lee C. J. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying / C. J. Lee, G. S. Kim, S. H. Hyun // *Journal of Materials Science*. – 2002. – Vol. 37. – P. 2237–2241.

69 Kim G. S. Effect of mixing on thermal and mechanical properties of aerogel-PVB composites / G. S. Kim, S. H. Hyun // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38. – P. 1961–1966.

70 Shi F. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process / F. Shi, L. Wang, J. Liu // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 3718–3722.

71 Husing N. Formation and Structure of Porous Gel Networks from  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  in the Presence of  $\text{A}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$  (A  $\frac{1}{4}$  Functional Group) / N. Husing, U. Schubert, K. Misof, P. Fratzl // *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10. – P. 3024–3032.

72 VenkateswaraRao A. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Aerogels Using Trimethylethoxysilane as a Co-Precursor / A. VenkateswaraRao, M. M. Kulkarni, G. M. Pajonk, D. P. Amalnerkar, T. Seth // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2003. – Vol. 27. – P. 103–109.

73 Yoldas B. E. Chemical engineering of aerogel morphology formed under nonsupercritical conditions for thermal insulation / B. E. Yoldas, M. J. Annen, J. Bostaph // *Chemistry of Materials*. – 2000. – Vol. 12. – P. 2475–2484.

74 Quenard D. Heat transfer by conduction and radiation in building materials: review and new developments / D. Quenard, B. Chevalier, H. Sallee, F. Olive, D. Giraud // *Revue de métallurgie. Cahiers d'informations techniques*. – 1998. – Vol. 95. – P. 1149–1158.

75 Buzykaev A. R. Measurement of optical parameters of aerogel / A. R. Buzykaev, A. F. Danilyuk, S. F. Ganzhur, E. A. Kravchenko, A. P. Onuchin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1999. – Vol. 433. – P. 396–400.

76 Danilyuk A. F. Synthesis of aerogel tiles with high light scattering length / A. F. Danilyuk, E. A. Kravchenko, A. G. Okunev, A. P. Onuchin, S. A. Shaurman // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1999. – Vol. 433. – P. 406–407.

77 Adachi I. Study of highly transparent silica aerogel as a RICH radiator / I. Adachi, S. Fratina, T. Fukushima, A. Gorisek, T. Iijima, H. Kawai, M. Konishi, S. Korpar, Y. Kozakai, P. Krizan, T. Matsumoto, Y. Mazuka, S. Nishida, S. Ogawa, S. Ohtake, R. Pestotnik, S. Saitoh, S. Yamamoto // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2005. – Vol. 553. – P. 146–151.

78 Jensen K. I. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings / K. I. Jensen, J. M. Schultz, F. H. Kristiansen // Journal Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 350. – P. 351–357.

79 Schultz J. M. Super insulating aerogel glazing / J. M. Schultz, K. I. Jensen, F. H. Kristiansen // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – Vol. 89. – P. 275–285.

80 Husing N. Aerogels - Airy materials: Chemistry, structure, and properties / N. Husing, U. Schubert // Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – Vol. 37. – P. 23–45.

81 Tajiri K. The effect of the preparation conditions on the optical properties of transparent silica aerogels / K. Tajiri, K. Igarashi // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 1998. – Vol. 54. – P. 189–195.

82 Venkateswara Rao A. Optimisation of supercritical drying parameters for transparent silica aerogel window applications / A. Venkateswara Rao, D. Hara-

nath, G. M. Pajon, P. B. Wagh // *Journal of Materials Science & Technology*. – 1998. – Vol. 14. – P. 1194–1199.

83 Pajonk G. M. Physical properties of silica gels and aerogels prepared with new polymeric precursors / G. M. Pajonk, E. Elaloui, P. Achard, B. Chevalier, J. L. Chevalier, M. Durant // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1995. – Vol. 186. – P. 1–8.

84 Sumiyoshi T. Silica aerogels in high energy physics / T. Sumiyoshi, I. Adachi, R. Enomoto, T. Iijima, R. Suda, M. Yokoyama, H. Yokogawa // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 225. – P. 369–374.

85 Poelz G. Preparation of silica aerogel for Cherenkov counters / G. Poelz, R. Riethmueller // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1982. – Vol. 195. – P. 491–503.

86 Ma H. S. Mechanical structure-property relationship of aerogels / H. S. Ma, A. P. Roberts, J. H. Pre'vost, R. Jullien, G. W. Scherer // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 277. – P. 127–141.

87 Woignier T. Scaling law variation of the mechanical properties of silica aerogels / T. Woignier, J. Phalippou // *Revue de Physique Applique'e*. – 1989. – Vol. 24(C4). – P. 179–184.

88 Despetis F. Crack speed in ultraporous brittle amorphous material / F. Despetis, P. Etienne, J. Phalippou // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 2000. – Vol. 41. – P. 104–106.

89 Etienne P. Subcritical crack velocity in silica aerogels / P. Etienne, F. Despetis, J. Phalippou // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 225. – P. 266–271.

90 Holmes N. C. Silica at ultrahigh temperature and expanded volume / N. C. Holmes, H. B. Radousky, M. L. Moss, W. L. Nellis, S. Henning // *Applied Physics Letters*. – 1984. – Vol. 45. – P. 626–628.

91 Amendt P. New methods for diagnosing and controlling hohlraum drive asymmetry on Nova / P. Amendt, S. G. Glendinning, B. A. Hammel, O. L. Landen, T. J. Murphy, L. J. Suter // *Physics of Plasmas*. – 1997. – Vol. 4. – P. 1862–1871.



